

SÉRIE A, N° 1056

N° D'ORDRE :

1898

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. ANDRÉ PIGNOT

1^{re} THÈSE

L'AUTO-INFLAMMATION DES MÉLANGES CARBURÉS

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le **12 JUIN 1926**, devant la Commission d'Examen

Jury.

MM. COTTON

GUICHARD

VILLEY

Président

Examineurs

SÉRIE A, N° 1056

N° D'ORDRE :

1898

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. ANDRÉ PIGNOT

1^{re} THÈSE

L'AUTO-INFLAMMATION DES MÉLANGES CARBURÉS

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le **12 JUIN 1926**, devant la Commission d'Examen

Jury. . . { MM. COTTON *Président*
 GUICHARD } *Examineurs*
 VILLEY }

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... M. MOLLIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire..... P. APPELL.

Professeurs honoraires ..

P. PUISEUX.
V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.



Professeurs

ÉMILE PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KÖNIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT..... Minéralogie.
H. ANDOYER..... Astronomie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique analytique et mécanique céleste.
E. HAUG..... Géologie.
Gabriel BERTRAND..... Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.
G. URBAIN..... Chimie minérale.
Émile BOREL..... Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS..... Aviation.
Jean PERRIN..... Chimie physique.
H. ABRAHAM..... Physique.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
E. VESSIOT..... Théorie des groupes et calcul des variations.
A. COTTON..... Physique générale.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY..... Physique.
Charles PÉREZ..... Zoologie.
A. LEDUC..... Physique théorique et physique céleste.
Léon BERTRAND..... Géologie appliquée et géologie régionale.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..... Botanique.
C. MAURAIN..... Physique du globe.
P. MONTEL..... Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ..... Biologie maritime
M. TIFFENEAU..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
G. JULIA..... Mathématiques générales.
A. JOB..... Chimie générale.
N..... Géographie physique.

E. HÉROUARD..... Zoologie.
Rémy PERRIER..... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
G. SAGNAC..... Physique théorique et physique céleste.
E. PÉCHARD..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
V. AUGER..... Chimie analytique.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
A. GUILLET..... Physique.
C. MAUGUIN..... Minéralogie.
L. BLARINGHEM..... Botanique.
A. MICHEL-LÉVY..... Pétrographie.
A. DEREIMS..... Géologie.
R. DONGIER..... Physique du globe.

Secrétaire Daniel TOMBECK.

A

M. COTTON, *Membre de l'Institut*
Directeur du Laboratoire des recherches physiques

Hommage reconnaissant

A

MM. JEAN VILLEY et M. AUBERT

Témoignage d'affectueuse reconnaissance

TABLE des MATIÈRES

INTRODUCTION	5
Chapitre Premier. — MÉTHODES et APPAREILLAGES UTILISÉS pour CARACTÉRISER l'INFLAMMABILITÉ	
1. LES MÉTHODES UTILISÉES DANS L'ÉTUDE DE L'INFLAMMATION	7
2. CARACTÉRISATION DE L'INFLAMMABILITÉ	8
3. LES APPAREILS DE FALK, DIXON ET AUTRES	9
4. CRITIQUE DE CES APPAREILS	10
5. L'APPAREIL QUE NOUS AVONS UTILISÉ	11
Chapitre II. — RÉSULTATS RELATIFS à l'INFLAMMABILITÉ des MÉLANGES CARBURÉS HOMOGÈNES	
1. PRÉPARATION DES CARBURES PURS	16
2. COURBES ET SURFACES CARACTÉRISTIQUES D'INFLAMMABILITÉ DES CARBURES PURS ...	17
3. MÉLANGES DE CARBURES	24
4. ALCOOLS ÉTHYLIQUE ET MÉTHYLIQUE	26
5. ANTIDÉTONANTS	30
Chapitre III. — La TEMPÉRATURE d'INFLAMMATION IMMÉDIATE	
1. ÉQUILIBRES CHIMIQUES. — VITESSE DE RÉACTION	32
2. LA TEMPÉRATURE d'INFLAMMATION IMMÉDIATE	39
Chapitre IV. — DÉTERMINATION du RAPPORT $\gamma = \frac{C}{c}$	
1. LES MÉTHODES DE MESURES DE γ	43
2. DÉTERMINATION DE γ PAR LA MÉTHODE D'ASSMAN. - APPAREILS D'ASSMAN ET DE MULLER.	43
3. L'APPAREIL UTILISÉ	46
Chapitre V. — RÉSULTATS RELATIFS au RAPPORT γ et aux TEMPÉRATURES d'INFLAMMATION IMMÉDIATE	
1. RÉSULTATS OBTENUS AVEC NOTRE APPAREIL	48
2. APPLICATION DE γ AU CALCUL DES TEMPÉRATURES d'INFLAMMATION	50
3. ÉTUDES DES VARIATIONS DU RAPPORT γ , EN SUPPOSANT QUE LA TEMPÉRATURE d'INFLAMMATION EST CONSTANTE POUR UN MÉLANGE DONNÉ	51

INTRODUCTION

Les recherches exposées ci-après ont eu pour but immédiat d'étudier comparativement l'inflammabilité des mélanges gazeux d'air et de carburants divers en vue de contribuer à l'étude des phénomènes dont le cylindre du moteur à explosion est le siège (1).

Pour des raisons de commodité, de précision dans l'exécution des mesures, et, en même temps, par le souci de fournir des résultats directement applicables au problème pratique de l'auto-inflammation prématurée dans les moteurs, j'ai été amené à définir l'inflammabilité par la température initiale T_0 nécessaire et suffisante pour obtenir l'inflammation immédiate par une compression adiabatique instantanée de coefficient volumétrique $\frac{V_0}{V}$ donné.

L'expérience montre que l'on obtient ainsi une caractéristique expérimentale très bien définie, au moins pour les mélanges gazeux homogènes sur lesquels j'ai opéré. La méthode opératoire employée pourra être appliquée également à des mélanges constitués par des brouillards, tels que ceux que produisent les carburateurs et dont les propriétés ont été étudiées par MM. Martin et Prat dans une recherche faisant partie du même programme. Il est à craindre toutefois que la caractérisation du mélange devienne, dans ce cas, beaucoup plus délicate. Nous nous sommes, en conséquence, limités aux mélanges pour lesquels les proportions d'air et de carburant sont parfaitement connues.

La méthode et l'appareillage utilisés sont décrits dans le premier Chapitre et les résultats obtenus sont donnés dans le Chapitre II.

Ces résultats ont fait ressortir des différences très nettes entre les formes des courbes caractéristiques (T_0 en fonction du pourcentage) des carbures saturés et celles des aromatiques. Ils montrent également des déformations intéressantes de ces courbes caractéristiques dans le cas des mélanges. Ils ont établi expérimentalement le fait que les antidétonants, qui ont une action très marquée sur le régime de propagation de l'inflammation, n'en ont pas de sensible sur l'inflammabilité. Nos recherches ont d'ailleurs été poursuivies en liaison très étroite avec celles entreprises dans le même programme d'études, sur les régimes de propagation.

La question se pose ensuite de passer de la caractéristique expérimentale ci-dessus définie, à une caractéristique ayant un sens physique simple : la température d'inflammation immédiate T , dont la signification, souvent contestée, est discutée au Chapitre III.

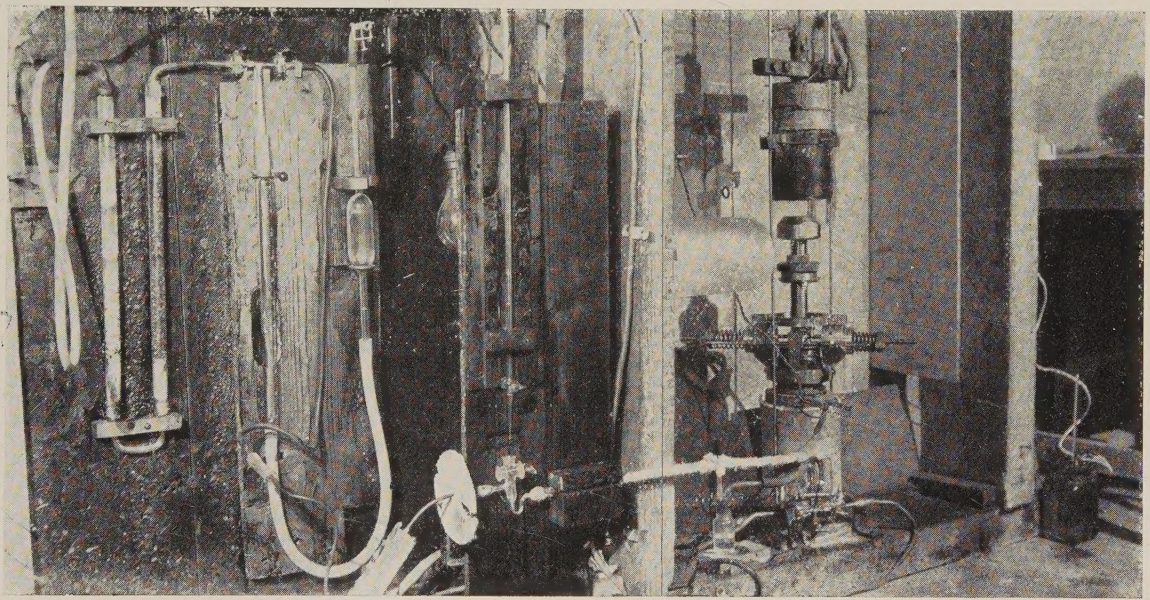
Pour l'étudier, la compression adiabatique brusque est particulièrement avantageuse parce que la température du mélange varie en restant homogène et traverse très rapidement le champ des températures intermédiaires où pourraient intervenir des inflammations avec retard.

Pour calculer T à partir de T_0 , il faut évaluer l'échauffement adiabatique $(T - T_0)$, et cela nécessite la détermination du rapport $\gamma = \frac{C}{c}$ des chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante des mélanges considérés. La méthode et l'appareillage utilisés pour mesurer γ sur divers mélanges carburés font l'objet du Chapitre IV.

Il y a lieu de signaler que les mesures de T_0 et calculs de T , réalisés systématiquement pour des valeurs variées du rapport $\frac{V_0}{V}$ peuvent fournir un procédé particulièrement fécond pour étudier les rapports γ et discuter expérimentalement la notion de température d'inflammation immédiate.

C'est une étude que nous nous proposons de poursuivre.

(1) Cette étude rentre dans un ensemble de recherches entreprises dans cette voie sur l'initiative du Service des Recherches et Expériences de l'Aéronautique, avec le concours de divers laboratoires et particulièrement du Laboratoire des Recherches physiques de la Sorbonne où celles-ci ont été poursuivies.



APPAREIL A COMPRESSION
(Vue d'ensemble)

CHAPITRE PREMIER

Méthodes et Appareillages utilisés pour caractériser l'Inflammabilité

1. LES MÉTHODES UTILISÉES DANS L'ÉTUDE DE L'INFLAMMATION

2. CARACTÉRISATION DE L'INFLAMMABILITÉ — 3. LES APPAREILS DE FALK, DIXON ET AUTRES

4. CRITIQUE DE CES APPAREILS — 5. L'APPAREIL QUE NOUS AVONS UTILISÉ

§ 1

LES MÉTHODES UTILISÉES DANS L'ÉTUDE DE L'INFLAMMATION

Étant donné l'intérêt que présentent les phénomènes d'auto-inflammation, de nombreux chercheurs se sont consacrés à leur étude. Ils ont eu pour but, d'une façon générale, la détermination de la température d'inflammation.

Les méthodes employées peuvent être classées dans trois grandes catégories, qui, en principe, sont les suivantes :

a) Le mélange gazeux est enfermé dans une enceinte dont la température est élevée progressivement jusqu'à ce que l'inflammation se produise ⁽¹⁾.

b) Les gaz sont acheminés séparément à travers des tubes, dont la température croît lentement jusqu'à ce que la combustion ait lieu spontanément au point de rencontre des deux courants gazeux ⁽²⁾.

c) Le mélange porté à une température bien inférieure à celle où se produirait l'inflammation est comprimé brusquement ⁽³⁾.

(1) V. MEYER et A. KRAUZE, *ann.* 264, p. 85.

V. MEYER et ASKENAZY, *ann.* 269, p. 49.

F. EMICH. — *Monatsh.* 21, p. 1.061.

MALLARD et LE CHATELIER. — *Recherches sur la combustion des mélanges gazeux explosifs. Annales des Mines*, 8^e série, T. IV 1883, p. 274.

J. WALLACE et MAC DAVID. — *Journ. chem., Soc.* III, 1003-15, 1917.

MOOR et HOLM. — *Chimie et Industrie*, n^o spécial de l'exposition des combustibles liquides, octobre 1922 (paru en mai 1923), p. 613.

S. H. BROOKS. — *Ignition des huiles sous pression. Repts. of investigations*, n^o 2555, 4 pp (1923).

HAROLD MOORE. — *Chem. Trade*, J. 74, 6-7, 1924. *Chem. Age* (London 10, 4-5 [1924]).

(2) MALLARD et LE CHATELIER. — *C. R.* 91, p. 825 et *Bull. Soc. Chim.* 39, p. 2.

BODENSTEIN. — *Zeitschr. f. phys. chem.* 29, p. 665.

MITSCHERLICH. — *Ber.* 26, p. 163.

V. MEYER et FREYER. — *Ber.* 25, p. 622.

GAUTIER et HELIER. — *C. R.* 122, p. 566.

HELIER. — *Ann. de Chim. et Phys.* (7) 10, p. 521.

DIXON HAROLD B. — *Rec. Trav. chim.* 44, 305-22 (1925).

COLEMAN et DIXON. — *Trans. Inst. Mining Eng.* 68, 484-96 (1925).

DIXON H. B. — *Researches on alcohol as a motor fuel.*

(3) NERNST. — *Traité de chimie générale*, 2^e partie, 1912.

FALK. — *Annalen der Physik*, t. XXIV, 1907, p. 480.

FALK. — *New-York Columbia University*, juin 1907.

DIXON H. B. — *Journal of the Chemical Society transactions*, vol. XCV part. 1st, p. 514, 1909.

Ibid. vol. XCVII, part 1st, p. 661, 1910.

Ibid. T 99, p. 588, 1911.

DIXON, BRADSHAW, CAMPBELL et CROFTZ. — *Ibid.*, vol. 105, 1st part, p. 2036, 1914.

TIZARD. — *Proc. of the N. E. Coast Institution of Engineers and Shipbuilders*, may 1921.

TIZARD and PYE. — *Philosophical magazine*, 6th serie, T 44, 1922, p. 79.

DIXON H. B. — *Colliery Guardian* 127, 1443-4 (1924).

Cette dernière méthode présente, comme nous le verrons par la suite, de gros avantages sur les précédentes, c'est elle que nous avons utilisée et nous allons l'exposer plus longuement.

Elle a été imaginée par Nernst qui s'exprime ainsi à ce sujet : « Comprimons un mélange gazeux inflammable, d'après la loi des gaz, sa température va s'élever; la chaleur de réaction va surpasser la chaleur perdue par rayonnement, l'inflammation aura lieu. Dans l'hypothèse d'une compression très brusque, c'est-à-dire à peu près adiabatique, la température peut se calculer d'après la grandeur de la compression, et, ainsi, la mesure de la compression nécessaire pour produire l'inflammation nous fait connaître la température d'inflammation du mélange gazeux.

Comme dans ce dispositif expérimental, les actions catalytiques et autres des parois sont éliminées, on peut penser que l'on obtiendra de cette façon des nombres exacts pour la température d'inflammation. Une recherche entreprise par G. Falk, d'après les conseils de l'auteur (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 28, 1.517 (1906) a pleinement confirmé cette attente ».

Si l'on suppose cette méthode appliquée à des gaz parfaits, il est aisé de calculer la température finale.

En effet, soient p_0 et v_0 la pression et le volume avant la compression, et T_0 la température absolue à ce moment. Soient p , v , T les valeurs de ces mêmes variables après la compression, nous avons

$$p_0 v_0 = RT_0 \qquad p v = RT$$

d'où :

$$\frac{p v}{T} = \frac{p_0 v_0}{T_0}.$$

D'autre part, la relation de Poisson donne :

$$p v^\gamma = p_0 v_0^\gamma$$

et en divisant membres à membres ces deux égalités, il vient :

$$T = T_0 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\gamma-1}.$$

Cette méthode nécessite donc la connaissance du rapport γ des chaleurs spécifiques du mélange à pression constante et à volume constant.

D'une façon plus générale, nous pouvons écrire pour cette transformation :

$$dQ = k dp + \lambda dv$$

relation qui, en remplaçant k et λ par leurs valeurs en fonction de C et de c , nous conduit, pour une transformation adiabatique, à l'équation :

$$\frac{1}{\frac{\partial p}{\partial T}} dp + \gamma \frac{1}{\frac{\partial v}{\partial T}} dv = 0.$$

Pour intégrer cette équation, il faut connaître la loi de compressibilité des gaz, ainsi que la loi des variations de γ en fonction de p et de v .

Or, dans le cas qui nous intéresse, nous ne connaissons pas ces lois, ayant affaire à des vapeurs.

§ 2

CARACTÉRISATION DE L'INFLAMMABILITÉ

Pour des gaz assez éloignés de l'état parfait, la méthode de Nernst est donc difficilement applicable, si le but poursuivi est la détermination de la température d'inflammation.

Mais, si l'on examine la formule :

$$T = T_0 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\gamma-1}$$

on voit que l'inflammabilité d'un mélange peut être caractérisée par la seule connaissance de T_0 et de $\frac{v_0}{v}$.

Nous avons donc été amené à ne considérer tout d'abord que ces variables auxquelles nous avons joint la composition des mélanges.

Laissant la compression volumétrique $\frac{v_0}{v}$ constante, nous avons expérimenté pour chaque carburant toute une série de ses mélanges avec de l'air pur et sec. En portant en abscisses la composition du mélange, sous la forme $\frac{\text{air}}{\text{carburant}}$ en poids et en ordonnées la température initiale nécessaire pour obtenir l'inflammation instantanée par une compression brusque réduisant le volume de la valeur v_0 à la valeur v , le rapport $\frac{v_0}{v}$ restant constant, nous obtenons une courbe qui sera la *courbe caractéristique* du carburant donné, à la compression considérée. Si maintenant nous répétons la même série d'essais pour diverses valeurs du rapport $\frac{v_0}{v}$ et si sur un troisième axe perpendiculaire aux deux premiers, nous portons ces valeurs de $\frac{v_0}{v}$ nous obtenons une série de courbes qui déterminent une surface, que nous appellerons la *surface caractéristique* du carburant considéré.

Nous remplaçons ainsi une notion théorique douteuse : celle de la température d'inflammation, par des résultats expérimentaux certains et pratiquement applicables, comme le montre cette phrase de Dixon : « La température d'inflammation calculée à partir de la compression doit être regardée seulement comme une approximation; ce qui est le plus important, spécialement pour les moteurs, c'est le fait que cette méthode donne avec un rapprochement voisin de l'exactitude, le changement de volume nécessaire pour enflammer les mélanges par compression adiabatique à partir de températures connues. La valeur calculée de la température d'ignition devra varier, fort probablement, lorsque nos connaissances théoriques sur les vapeurs s'amélioreront, mais les volumes de compression déterminés sont et resteront indépendantes de nos théories ».

§ 3

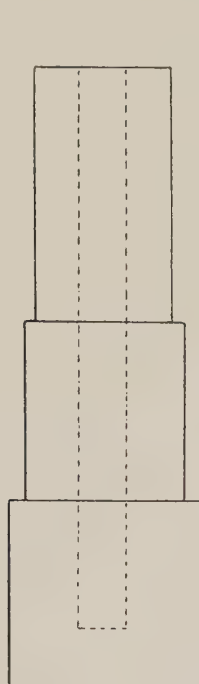
Les APPAREILS de FALK, DIXON et TIZARD

Dans les recherches de Falk, le gaz enfermé dans un cylindre (*fig. 1*) est comprimé par un poids tombant sur le piston. Le point le plus bas atteint par ce dernier se déduit de la position d'un anneau A (*fig. 2*) qui glisse à frottement dur sur la tige du piston; pendant la descente A est entraîné vers le haut et reste en place lorsque le piston remonte.

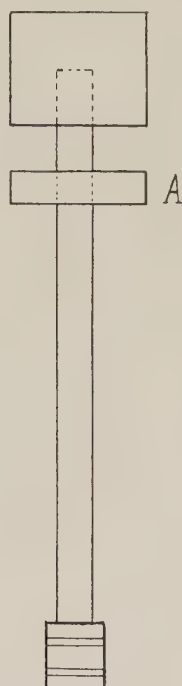
Dixon a utilisé de nombreux appareils très différents les uns des autres. L'un d'eux est constitué par un cylindre de verre de 13 mm. de diamètre disposé horizontalement. Le piston est mû par un pendule de 3 mètres de long, arrêté en fin de course par une plaque à travers laquelle le piston ainsi que plusieurs tubes extérieurs le contenant, glissent à frottement doux. Ces tubes coulisent les uns dans les autres comme un télescope et empêchent la tige du piston de se courber sous le choc brusque.

Un autre de ses appareils se compose d'un cylindre en acier de 55 cm. de long (*fig. 3*) et de 11 cm. de diamètre. Il est percé d'une cavité centrale C, dont le diamètre est de 30 mm. 2 sur toute la hauteur, sauf à la partie supérieure où il est de 45 mm. La cavité continue dans le cylindre afin de faciliter le perçage, mais cette dernière partie est élargie et peut être fermée par une plaque d'acier Pt maintenue par l'intermédiaire d'une vis S. Le joint est rendu étanche à l'aide d'un graisseur (washer) annulaire en plomb W serré à volonté à l'aide d'une vis. Dans la paroi latérale est percé, à la partie inférieure de la cavité, un trou permettant à l'aide d'un robinet en verre à trois voies, la connexion avec le gazomètre, le manomètre ou l'air ambiant. Un piston cylindrique en acier P portant une tête H de 5 cm. de haut et de 5 cm. de diamètre, était ajusté à frottements doux dans la chambre d'explosion. A son extrémité inférieure, il possède un « washer » en cuir L et au-dessous de celui-ci une calotte de bronze B qui réalise une fermeture glissante ajustée sur les parois

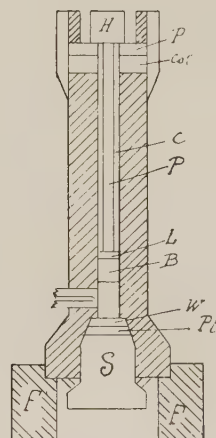
du cylindre. Pour éviter les dégradations de celles-ci, il est nécessaire que l'ajustage laisse quelque jeu, aussi dans sa descente le piston est-il guidé par un collier col. Des plaques circulaires percées P peuvent être placées sur ce collier et servent à arrêter le piston.



(Fig. 1)



(Fig. 2)



(Fig. 3)

Ces plaques sont de différentes épaisseurs : 2 cm., 1 cm., 2 mm., 1 mm., 0 mm., 2, 0 mm. 1 et calibrées de temps à autre.

Le cylindre, maintenu par un socle en fer F, est entouré d'une chemise d'eau avec agitateur. L'enfoncement du piston est provoqué par la chute d'un poids de 76 kg. tombant de 1 m. 50.

Enfin, mentionnons encore l'appareil de Tizard dans lequel le piston est mû par un volant auquel il est relié par un système à manivelle et c'est le cylindre qui peut être élevé ou abaissé pour régler le taux de compression.

Ce cylindre a 4 1/2 inches de diamètre, soit 11 cm. 43. La course maximum est de 54 cm. L'appareil est entouré d'une « water-jacket ». Les joints du piston sont des cuirs emoutis.

On peut munir l'appareil d'un agitateur à ailettes. La température d'auto-allumage était calculée, l'ignition étant décelée photographiquement et la pression mesurée.

§ 4

CRITIQUE des APPAREILS PRÉCÉDENTS

Falk fait remarquer que les chiffres obtenus par les méthodes autres que la compression varient considérablement avec les expérimentateurs. Il attribue ces différences :

- 1° Au procédé imparfait de chauffage des gaz ;
- 2° A l'action catalytique des parois ;
- 3° A la combinaison lente des gaz avant l'inflammation.

Si son dispositif élimine ces causes d'erreurs, il en est d'autres qui lui ont échappé. En particulier, sa méthode d'expérimentation suppose qu'au moment où l'explosion se produit, celle-ci est assez brutale pour arrêter instantanément le piston ⁽¹⁾. Or, les auteurs qui ont

(1) AUBERT. — *Les combustibles liquides*, Gauthier-Villars, 1924, p. 155.

étudié photographiquement le phénomène ont montré que le piston progresse encore après l'inflammation et les températures fournies par Falk ont toujours des valeurs trop élevées.

Il signale, d'ailleurs, qu'il s'est heurté à de nombreuses difficultés.

L'une d'elles est de réaliser l'étanchéité parfaite du piston. Il s'est adressé pour cela à des joints en étoupe, donc résistant mal à des températures quelques peu élevées, graissés avec de la lanoline qui, fondant aisément, souillait dans bien des cas le mélange gazeux.

Falk n'insiste pas sur la façon dont il décèle l'inflammation, il semble pour cela se baser uniquement sur l'allure des mouvements du piston. Mais, la grosse objection qui semble à retenir c'est que, s'il n'arrête pas son piston dans le mouvement de descente, il ne l'immobilise pas non plus en fin de course. Le piston remonte, il y a détente, donc refroidissement du mélange, ce qui, si l'inflammation s'est produite en un point, peut en empêcher la propagation et la combustion n'ayant eu lieu que pour une très faible fraction du mélange peut passer inaperçue.

Dixon s'est efforcé de remédier à certains défauts de l'appareil de Falk. Nous avons vu plus haut comment, dans l'un de ses appareils, il arrête le pendule pour que le piston ne dépasse pas la compression d'inflammation, ce à quoi, il attache une très grande importance à cause des phénomènes de réaction préliminaire sans flamme. Il se demande même si l'existence de cette période de « pré-flamme » ne devrait pas faire rejeter la méthode par compression dans l'étude des phénomènes d'inflammation. Heureusement, dit-il, l'arrêt artificiel du piston rend toute sa valeur à cette méthode ⁽¹⁾.

Dixon montre, d'ailleurs, l'importance de cet arrêt en fournissant des chiffres trouvés par ses collaborateurs Ramsbotten et Crofts au sujet de CO et O₂, chiffres qui sont, suivant le degré de siccité des gaz, 485 ou 504°, alors que pour le même mélange Falk indique 601°.

Dixon a eu, ainsi que son prédécesseur, de gros ennuis à cause des fuites et pour y remédier en est arrivé à augmenter considérablement les frottements. Les joints de cuirs, tout comme ceux d'étoupe, ne semblent pas très indiqués pour des appareils de ce genre, d'abord à cause des températures utilisées et surtout parce qu'ils empêchent l'enfoncement brusque du piston et conduisent à des valeurs trop élevées pour les compressions.

Cet expérimentateur constituait ses mélanges à l'avance et les maintenait en réserve dans une enceinte, dont la température était de 50 à 100°. Il est permis de se demander si les vapeurs des combustibles ainsi maintenues au contact d'air ou d'oxygène, à une température relativement élevée et forcément sous pression, ne subissent pas un commencement d'oxydation.

§ 5

L'APPAREIL à COMPRESSION

UTILISÉ pour nos RECHERCHES — CYLINDRE et PISTON

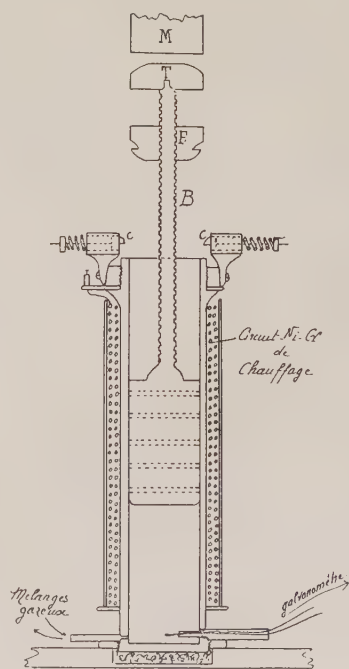
(Fig. 4, 5 a et 5 b)

Le cylindre est en acier, il est percé d'une cavité de 50 mm. d'alésage et de 300 mm. de profondeur. Il possède à sa partie inférieure deux petites ouvertures.

Il est fixé à un madrier, maintenu dans le sol, par l'intermédiaire d'une pièce métallique dans laquelle il est vissé.

À sa partie supérieure et extérieurement, il est muni d'un pas de vis destiné à la fixation de l'appareil d'accrochage.

Le piston est en fonte; il a 100 mm. de haut et possède cinq segments. Piston et segments sont parfaitement ajustés au cylindre.



(Fig. 4)

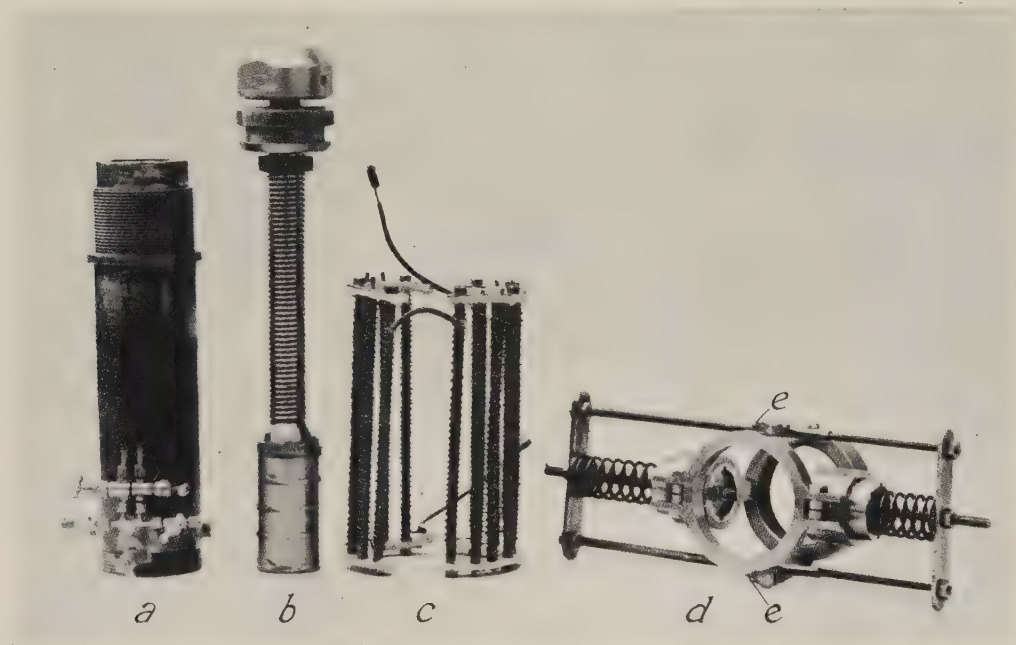
(1) N'est-ce pas, au contraire, le fait de pouvoir éliminer les phénomènes de retard à l'inflammation, qui fait, en partie, la valeur de cette méthode ?

Réglage et mesure de la compression volumétrique.

Le piston est surmonté d'une tige filetée de 40 mm. de haut B, terminée par une large tête T, le tout en acier. Le long de cette tige peut se déplacer un écrou E dont la distance à la face supérieure du piston est réglée à l'aide d'un pied à coulisse au 1/20 mm.

Le mouton.

C'est une masse de plomb de 15 kg., gainée de fer. Elle tombe d'une hauteur maximum de 2 m. 50 le long de deux glissières.



(Fig. 5)

Les robinets.

L'une des ouvertures du cylindre est obturée par un robinet-pointeau, dont le corps est vissé et brasé dans la paroi. Ce robinet correspond à un raccord à cinq branches portant quatre autres robinets communiquant :

L'un à une trompe;

Le second à un manomètre qui, après fermeture de la communication avec la trompe, permet de vérifier l'étanchéité de l'ensemble;

Le troisième au « carburateur », dont il sera parlé plus loin;

Le dernier sert à l'expulsion des gaz de la combustion, soit à travers un barboteur à eau de chaux, soit dans une burette de Bunte au cas où l'analyse des gaz paraît intéressante.

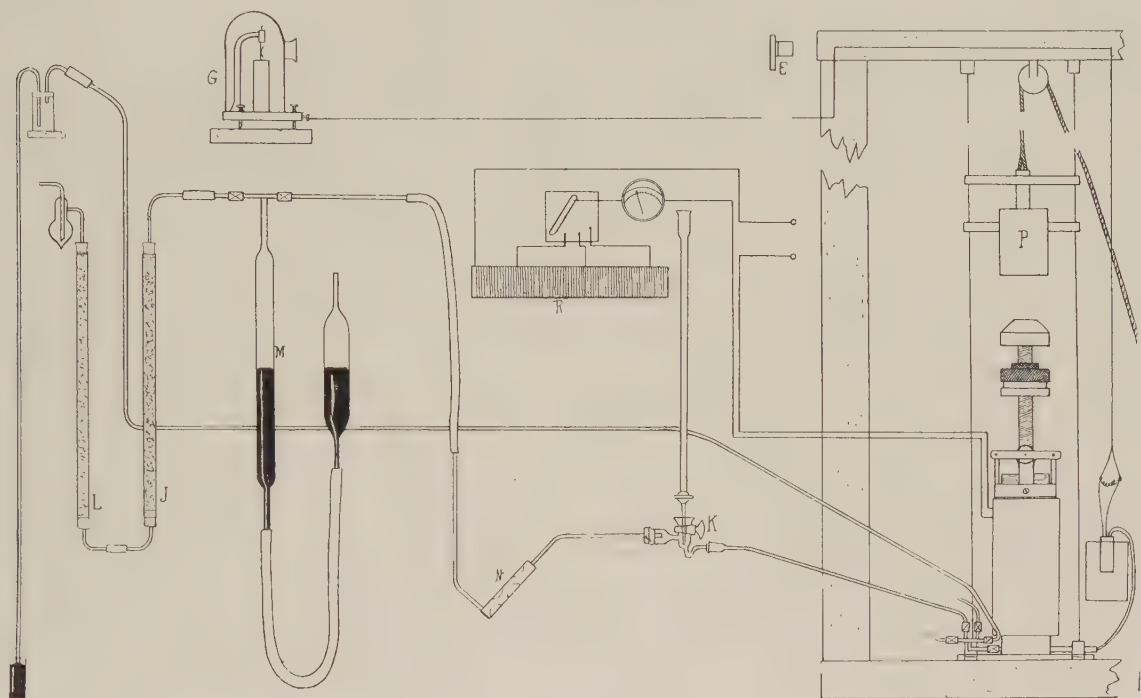
Le carburateur.

Nous avons indiqué ci-dessus que l'un des robinets du cylindre correspond à un carburateur K (fig. 6).

Celui-ci est constitué par un tube fermé à sa partie supérieure par un gros robinet, dans l'axe de la lumière duquel peut se déplacer verticalement l'extrémité d'une burette graduée au 1/100 de centimètre cube. A l'aide de celle-ci, nous pouvons introduire le liquide dans le carburateur sans risquer aucune perte et aussitôt cette introduction terminée, la burette dont le support se déplace dans une glissière est remontée et le robinet fermé.

Ce carburateur est, comme le montre la *figure 6*, d'une forme très spéciale ayant pour but un balayage aussi parfait que possible du carburant par l'air ou l'oxygène et la possibilité de constater la vaporisation du liquide introduit.

Comme le montrent la *figure 6* et la photographie d'ensemble, le carburant peut être débarrassé de l'humidité par contact avec de l'acide, puis de la ponce sulfurique (L. *fig. 6*), de l'anhydride carbonique par passage sur de la potasse caustique (J. *fig. 6*), mesuré à l'aide d'une jauge (M. *fig. 6*), chauffé par passage dans un tube à chicane (N. *fig. 6*), entouré d'un circuit électrique. Ce circuit se prolonge autour du tube joignant le carburateur



(Fig. 6)

au cylindre, et la température de ces canalisations est suffisante, non seulement pour entraîner la vaporisation du carburant, mais encore pour éviter toute condensation en cours de route.

Le chauffage du cylindre.

Le mélange d'air et de vapeurs doit être porté et maintenu à une température assez élevée dans le cylindre. Aussi, est-il entouré d'une jaquette chauffante constituée par de nombreux enroulements de fil nickel-chrome portés par des tubes de quartz. L'ensemble est représenté *figure 5 c*. Ce circuit est isolé du cylindre par une couche mince de carton d'amiante et calorifugé extérieurement par de nombreuses couches de toile et de carton d'amiante.

Les spires montées en série sont traversées par un courant de 110 volts, dont l'intensité réglable au moyen du rhéostat R (*fig. 6*) peut être de 3, 4 ou 5 ampères. En 25 minutes, la température atteinte est d'environ 80° c. et nous sommes, dans certains cas, parvenus très aisément à 180° ou 200° pour le mélange gazeux.

Mesure de la température du mélange.

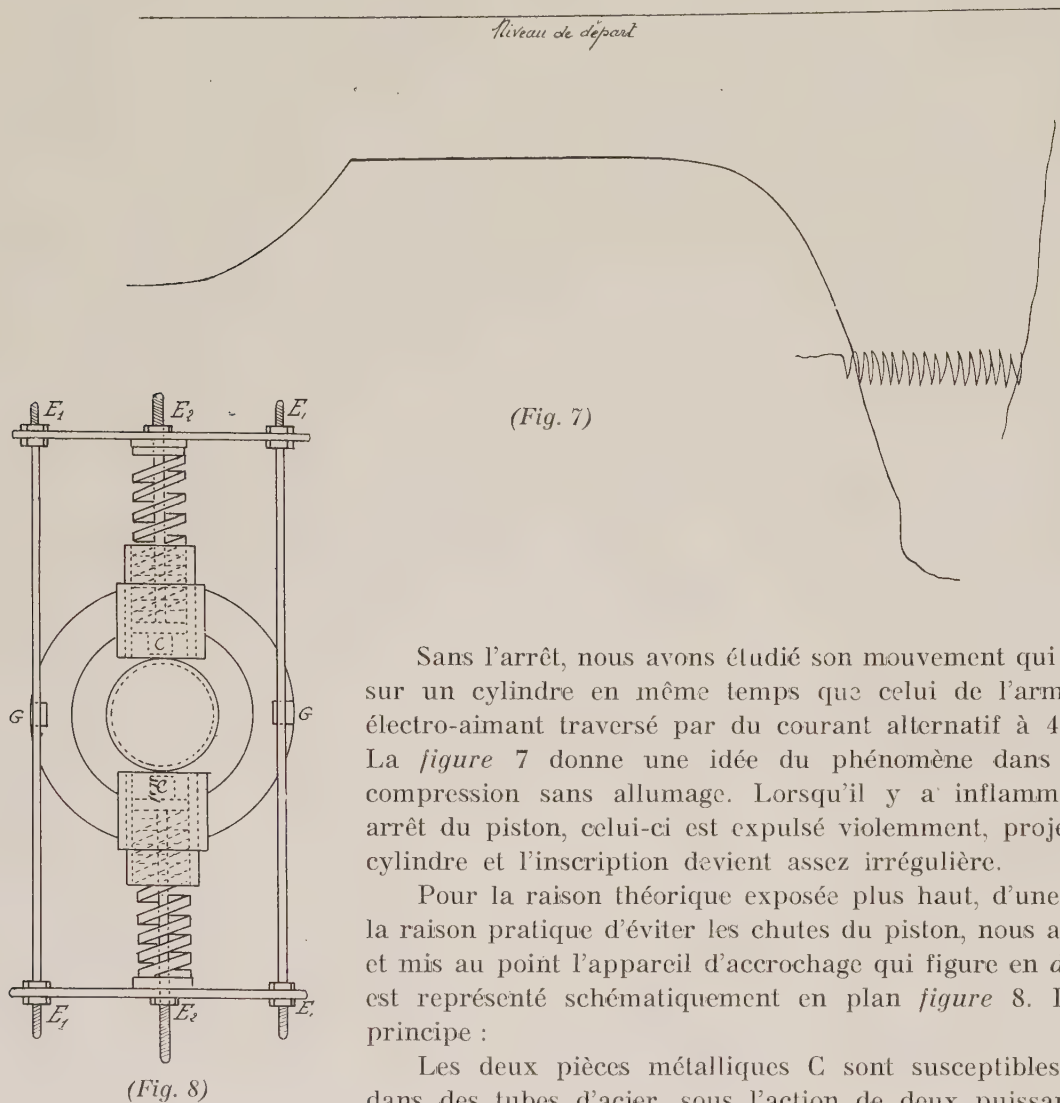
La seconde ouverture du cylindre est filetée dans le but de recevoir un presse-étoupe. L'étanchéité entre le presse-étoupe et le cylindre étant assurée par une soudure à l'étain. Cet ensemble est traversé par les deux fils d'un couple; la soudure chaude, nue, se trouve au centre

de la masse gazeuse dont nous connaissons ainsi la température exacte au moment de l'explosion. La soudure froide plonge dans un bain d'huile de paraffine maintenu à une température connue et sensiblement constante. A cet effet, l'huile de paraffine est contenue dans un cylindre de laiton plongeant dans une grande masse d'eau.

Ce couple est relié à un galvanomètre G dont le spot se déplace sur l'échelle E (voir schéma d'ensemble, *figure 6*).

Appareil d'arrêt du piston.

Lorsque le piston arrive au bas de sa course, il nous semble absolument nécessaire de l'immobiliser. En effet, s'il remonte, il y a détente, donc refroidissement et le phénomène peut en être profondément modifié.



Sans l'arrêt, nous avons étudié son mouvement qui s'inscrivait sur un cylindre en même temps que celui de l'armature d'un électro-aimant traversé par du courant alternatif à 40 périodes. La *figure 7* donne une idée du phénomène dans le cas de compression sans allumage. Lorsqu'il y a inflammation, sans arrêt du piston, celui-ci est expulsé violemment, projeté hors du cylindre et l'inscription devient assez irrégulière.

Pour la raison théorique exposée plus haut, d'une part, pour la raison pratique d'éviter les chutes du piston, nous avons étudié et mis au point l'appareil d'accrochage qui figure en *d* (*fig. 5*) et est représenté schématiquement en plan *figure 8*. En voici le principe :

Les deux pièces métalliques C sont susceptibles de glisser dans des tubes d'acier, sous l'action de deux puissants ressorts maintenus par un système métallique visible sur le schéma. Le serrage des quatre écrous E_1 permet de bander les ressorts à volonté, alors que celui des écrous E_2 permet d'éloigner les pièces C l'une de l'autre. Seuls, les tubes métalliques sont liés invariablement au collier vissé sur le cylindre. Tout le reste est mobile, grâce aux glissières G, d'où un effort égal des deux pièces.

Lorsque les pièces C sont à une distance suffisante l'une de l'autre pour permettre le passage de l'écrou E de la tige du piston, nous introduisons entre elles un anneau en acier. Les écrous E_2 sont alors desserrés pour permettre le fonctionnement des ressorts et lorsque l'écrou E vient frapper le disque d'acier, les deux pièces C sont libérées et les crampons dont elles sont munies viennent s'encastrer dans la rainure ménagée à cet effet, dans l'écrou E, immobilisant instantanément le piston.

Détermination de la position initiale du piston.

Le collier supportant cet ensemble présente également le long des glissières G deux vis *c* (*fig. 5*). Ces vis permettent de maintenir momentanément sur une partie de l'ouverture du cylindre une règle en acier destinée à fixer la position initiale du piston.

Étanchéité de l'appareil.

Grâce à l'ajustage parfait du piston et de ses segments ⁽¹⁾, à la présence d'un seul robinet et du presse-étoupe, nous avons un appareil étanche, lorsque le graissage est assuré. Celui-ci consiste à introduire, sous les trois segments supérieurs seuls, l'huile épaisse utilisée dans les cylindres de machines à vapeur.

Mode opératoire.

Dans tous les cas, qu'il y ait eu ou non inflammation, que l'appareil vienne de servir ou qu'il soit depuis plusieurs jours en repos, voici comment nous opérons :

1° L'intérieur du cylindre est essuyé soigneusement à l'aide d'un écouvillon pour le débarrasser des traces d'huile ou de noir de fumée.

Il en est de même pour le piston qui est ensuite très légèrement graissé, puis essuyé sur sa face inférieure et à la périphérie, jusqu'au troisième segment à partir du bas.

2° La communication est établie avec la trompe pour assurer le balayage de l'atmosphère du cylindre.

3° L'appareil est mis en chauffage.

4° Le piston est introduit dans le cylindre après vérification de la position de l'écrou E par rapport à la face supérieure du piston, à l'aide du pied à coulisse.

5° Le système d'accrochage est armé.

6° La règle d'acier est fixée sur le cylindre.

7° Le piston, à l'aide du vide, est enfoncé jusqu'à ce que l'écrou E se trouve au voisinage du système d'accrochage. Le robinet placé sur le cylindre est alors fermé.

8° Le mélange gazeux est constitué, comme il a été dit, les robinets voulus sont ouverts et le piston remonté lentement jusqu'à ce qu'il vienne buter sur la règle d'acier, qui est alors enlevée.

9° La masse de plomb est montée.

10° La température T_0 est déterminée par mesure de celle de la soudure froide et par lecture de la position du spot.

11° La masse de plomb est libérée.

A ce moment, nous observons le spot qui, ou bien se déplace de quelques divisions seulement s'il n'y a pas eu inflammation, ou bien sort ou presque des limites de l'échelle.

Dans tous les cas, les gaz comprimés sont libérés à travers le barboteur à eau de chaux; la concordance entre ce réactif et les déplacements du spot a toujours été parfaite.

(1) Tout l'appareillage a été exécuté aux Ateliers du Service Technique de l'Aéronautique et je suis heureux de trouver l'occasion de remercier ceux qui ont contribué à son exécution si parfaite.

CHAPITRE II

Résultats relatifs à l'Inflammabilité des Mélanges Carburés homogènes

1. PRÉPARATION DES CARBURES PURS
 2. COURBES ET SURFACES CARACTÉRISTIQUES D'INFLAMMABILITÉ DES CARBURES PURS
 3. MÉLANGE DE CARBURES — 4. ALCOOL ÉTHYLIQUE ET MÉTHYLIQUE — 5. ANTIDÉTONANTS
-

§ I

PRÉPARATION de CARBURES PURS

Lorsque l'on suit les travaux effectués sur les températures d'auto-allumage ou sur l'étude de la combustion des mélanges carburés dans les moteurs, il est aisé de se rendre compte que ceux qui les ont effectués ont dû très souvent employer des corps assez mal définis.

Ainsi, Ricardo ⁽¹⁾ emploie un hexane « passant de 40 à 88° », un xylène « distillant entre 84° et 143° ». Nous avons remarqué plus particulièrement que la plupart des carbures gras utilisés possédaient presque toujours des densités trop fortes. Voulant opérer sur des produits bien déterminés, nous avons cherché à préparer ou à purifier certains de ces composés et nous avons pu constater que la préparation de produits réellement purs est des plus délicates.

Pour certains produits aromatiques, nous nous sommes adressés avec succès aux produits commerciaux issus de l'huile légère de goudron de houille.

Pour les carbures de la série des paraffines, la méthode de Wurtz et l'hydrogénation par l'acide iodhydrique, nous ont donné des résultats, mais avec de mauvais rendements. Ces méthodes étant délicates et dispendieuses, nous avons cherché à obtenir des carbures saturés à chaînes rectilignes à partir de l'essence de pétrole.

Des rectifications accompagnées de traitements chimiques par l'acide sulfurique (66° Bé) et les solutions étendues de permanganate de potassium ne conduisent pas à des produits rigoureusement purs.

Nous observons, en particulier, des densités toujours trop fortes. Après les traitements chimiques, il semblait logique d'admettre que les valeurs élevées trouvées pour les densités étaient dues à des carbures cycliques saturés.

Ces carbures cycliques, possédant au point de vue chimique, sensiblement les propriétés des carbures à chaîne droite, il n'existait pas à notre connaissance de moyen chimique de nous en débarrasser.

Mais, si nous nous reportons au tableau ci-contre donnant les températures critiques de solubilité de ces deux séries de carbures dans l'alcool benzylique, nous pouvons supposer que par des lavages de l'essence avec cet alcool à froid nous obtiendrions deux couches, l'une d'essence insoluble contenant les paraffines non dissoutes; l'autre, d'alcool et d'essence contenant les carbures cycliques saturés, plus solubles à froid.

(1) Voir H. PETIT. — *Technique Automobile et Aérienne* (12^e année), n° 113, 114, 115.

La méthode n'ayant pas donné des résultats aussi satisfaisants que ceux que nous attendions, nous ne nous étendrons pas sur cette recherche.

Pentane.....	70°2
Hexane	52°2
Heptane.....	39°1
Octane ⁽¹⁾	56°45
Decane (di-isoamyle)	70°5
Diméthylcyclohexane 1-4.....	21°85
Cyclohexane ⁽²⁾	—9°

Nous dirons seulement que, après ces traitements, nous devons avoir une densité plus faible, un indice par rapport à la raie D ayant une valeur plus petite et l'essence ainsi traitée devait avoir une température critique de dissolution dans l'aniline, plus élevée que celle de l'essence de départ.

Nous étions partis d'une fraction supposée riche en hexane et si nous ne sommes pas parvenus à ce carbure pur, nous nous en sommes rapprochés comme le prouvent les nombres ci-dessous.

	DENSITÉ	N _D à 17°8	T. C. S. DANS L'ANILINE
Essence avant traitements à l'alcool benzylique	0,6875 (19°)	1,42203	59°5
Essence après traitements à l'alcool benzylique	0,6774 (18°5)	1,42102	65°

Nous rappelons que, à l'aide de l'appareil à compression, nous avons déterminé à quelle température devait être porté un mélange d'air et d'un carburant, pour entraîner, sans délai appréciable, l'auto-allumage sous une compression connue.

Nous allons, en conséquence, fournir des tableaux contenant :

La nature et les caractéristiques du carburant;

Le taux de compression volumétrique $\frac{v_0}{v}$;

Le rapport $\frac{\text{air}}{\text{carburant}}$ en poids;

La limite supérieure trouvée pour la température initiale;

La limite inférieure de la même variable.

Ces deux derniers chiffres diffèrent, en général, très peu. La différence entre eux excède rarement 3°. Malgré la souplesse du chauffage électrique, nous avons dû nous résoudre à ne pas trop resserrer cet intervalle à cause du volant que formait la masse de l'appareil au point de vue calorifique. Nous nous contentons, et ceci uniquement dans le but de ne pas prolonger exagérément chaque détermination, de définir une fourchette dans laquelle, quelques expériences heureuses l'ont prouvé, il existe une valeur bien déterminée de T_0 . Dans la construction des courbes et surfaces, nous avons utilisé de préférence la limite supérieure de T_0 .

§ 2

COURBES et SURFACES CARACTÉRISTIQUES d'INFLAMMABILITÉ des CARBURES PURS

A. — Courbes caractéristiques des carbures d'une même série.

a) *Série aromatique.* — Compression volumétrique $\frac{V_0}{V} = 9$.

(1) Préparé par nous.

(2) Par interpolation.

NATURE DU CARBURANT	AIR CARBURE	TEMPÉRATURE INITIALE	
		LIMITE SUPÉRIEURE	LIMITE INFÉRIEURE
		degrés	degrés
	15,15	69	67
	11,28	65	64
Benzène :	8,79	69	67
$d = 0,8802$ à 18°	7,53	57	55
$E = 79,65$ sous 753 mm. 5	6,13	70	67
	5,27	76	73
	4,06	81	81
Toluène :	19,38	65	63
$d = 0,8657$ à 17°	12,21	51	49,5
$E = 110,4-110,7$ sous 756 mm.....	10,07	47	46
	7,83	65	61
	15,28	82	79
Xylène-meta :	11,24	80	78
$d = 0,867$ à 18°	9,67	61	57
$E = 137,5-138,5$ sous 748 mm.....	8,21	51	48
	6,6	74	73
Mesitylène :	14,68	85	80
$d = 0,848$ à 26°	10,89	88	86
$E = 162-165$ sous 759 mm.....	7,90	65	61

Les courbes caractéristiques construites, comme il est dit plus haut, figurent Pl. I.

CONCLUSIONS. — 1° La forme des courbes caractéristiques est sensiblement la même pour tous les carbures de la série aromatique.

2° Au point de vue de l'auto-inflammation, les carbures ne se classent pas d'après le nombre de leurs atomes de carbone.

3° Ces courbes présentent un minimum qui ne correspond nullement à la réaction chimique, laquelle a lieu pour les valeurs du rapport $\frac{\text{air}}{\text{carbure}}$ égales à 13,3 pour le benzène, 13,6 pour le toluène, 13,8 pour le xylène et 13,9 pour le mésitylène. Ce minimum existe pour des mélanges beaucoup plus riches en benzène, donc pour des valeurs du rapport $\frac{\text{air}}{\text{carbure}}$ plus faibles.

REMARQUE. — Il est intéressant au sujet de la position du minimum de rapprocher des chiffres ci-dessus les suivants obtenus par Falk sur des mélanges d'oxygène et d'hydrogène.

MÉLANGE	TEMPÉRATURE
$4\text{H}^2 + \text{O}^2$	893° abs.
$2\text{H}^2 + \text{O}^2$	819°
$\text{H}^2 + \text{O}^2$	796°
$\text{H}^2 + 2\text{O}^2$	808°
$\text{H}^2 + 4\text{O}^2$	849°

D'après Nernst, le fait que c'est le mélange $\text{H}^2 + \text{O}^2$ et non $2\text{H}^2 + \text{O}^2$ qui est le plus facilement inflammable s'explique par une formation primaire de H^2O^2 . Dixon, qui a repris

ces essais avec Ramsbotten et Crofts, est en désaccord avec Falk, car il a trouvé que la température d'inflammation du mélange décroît régulièrement lorsqu'on augmente la quantité d'oxygène. Nos résultats sont analogues à ceux de Falk, mais la complexité de la combustion du benzène qui peut exiger la rencontre d'un grand nombre de molécules ne permet pas d'expliquer, aussi aisément que pour le mélange hydrogène-oxygène, la position du minimum.

b) *Série des carbures gras saturés à chaîne rectiligne.* — Voici les résultats obtenus à la compression volumétrique $\frac{V_0}{V_1} = 6$.

NATURE DU CARBURE	$\frac{V_0}{V_1}$	AIR CARBURE	TEMPÉRATURE INITIALE	
			LIMITE SUPÉRIEURE	LIMITE INFÉRIEURE
			degrés	degrés
Hexane normal (synthétique) :	6	64,54	60	59
	6	32,50	57	56
	$d = 0,658$ à $23^{\circ}3$	21,46	58	57
	$E = 67^{\circ}6$ - $67^{\circ}2$ sous 769 mm.....	15,34	71	68
	6	12,18	72	69
Heptane normal (du pétrole) :	6	60,59	68	67
	6	29,93	70	67
	$d = 0,712$ à $27^{\circ}3$	19,71	72	71
	$E = 97^{\circ}6$ - $97^{\circ}9$ sous 769 mm.....	14,38	80	79
	6	11,22	87	86
Octane normal (synthétique) :	6	9,32	86	85
	6	58,47	65	63
	6	29,31	62	59
	$d = 0,740$ à 16°	19,44	63	61
	$E = 123^{\circ}5$ sous 756 mm.....	14,24	70	66
	6	11,20	74	72

Les courbes correspondantes figurent Pl. II.

CONCLUSIONS. — Ce sont les mêmes que pour la série aromatique :

1° La forme des courbes caractéristiques se conserve dans la série.

2° Les carburés ne se classent pas suivant leur nombre d'atomes de carbone.

3° La réaction chimique de combustion totale qui correspond à la valeur du rapport

$\frac{\text{air}}{\text{carbure}}$:

15,34 pour l'hexane; 15,27 pour l'heptane; 15,23 pour l'octane, ne se manifeste par aucune anomalie dans la courbe caractéristique qui ne semble pas présenter de minimum net.

c) *Courbes caractéristiques des carbures de diverses séries.* — La compression volumétrique 9 n'est pas encore entrée dans la pratique du moteur à explosion, si nous l'avons souvent employée, c'est qu'elle facilitait beaucoup notre tâche, ne nécessitant pas une température initiale très élevée.

A cette compression nous avons comparé, pour diverses compositions du mélange, le benzène, carbure en C^6 de la série aromatique, l'hexane normal de la série des paraffines et le cyclohexane de la série des cycloparaffines, ces deux derniers possédant également six atomes de carbone.

Voir page 21, les résultats obtenus :

CONCLUSIONS. — A l'aide de ces chiffres, nous pouvons construire les courbes caractéristiques de ces trois carbures à la compression 9, elles figurent Pl. I. Leux examen nous permet de conclure que :

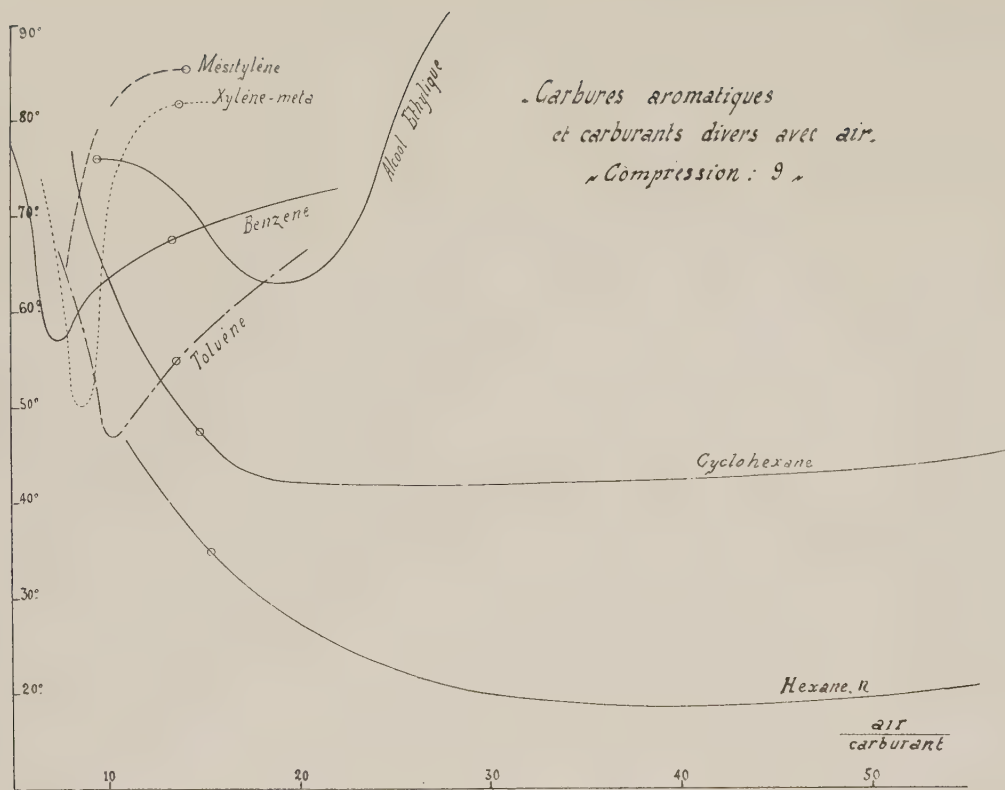


Planche I

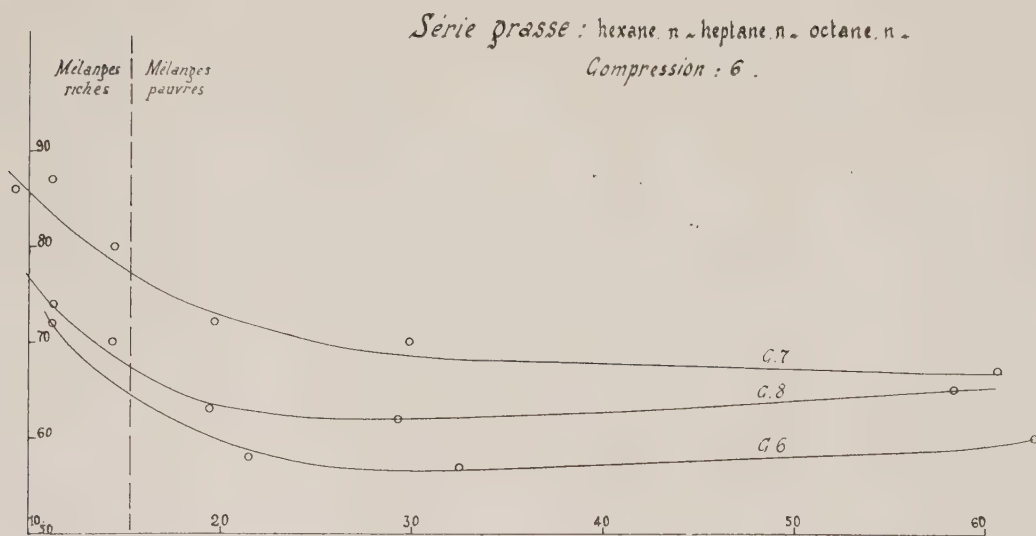


Planche II

1° La forme des courbes caractéristiques différencie nettement le benzène et, plus généralement, les carbures aromatiques, des paraffines et des cycloparaffines.

2° Dans un grand intervalle, la courbe caractéristique du cyclohexane se place entre celles des deux autres carbures. Il semble participer à la fois des propriétés du benzène, à cause de son noyau fermé et des propriétés de l'hexane, étant comme lui un carbure saturé.

NATURE DU CARBURANT	$\frac{V_0}{V_1}$	AIR CARBURANT	TEMPÉRATURE INITIALE	
			LIMITE SUPÉRIEURE	LIMITE INFÉRIEURE
			degrés	degrés
Benzène :	9	15,15	69	67
	9	11,28	65	64
	9	8,79	69	67
	$d = 0,8802$ à 18°	7,53	57	55
	$E = 79^{\circ}65$ sous 753 mm.5.....	6,13	70	67
	9	5,27	76	73
	9	4,06	81	81
Hexane normal :	9	72,41	24	21
	9	36,40	19,5	16
	$d = 0,658$ à $23^{\circ}3$	23,25	32,5	29,5
	$E = 67^{\circ}67^{\circ}2$ sous 769 mm	17,24	33	30
	9	13,51	38	36
	9	10,93	47	44
Cyclohexane	9	55,25	45	42
	9	27,56	44	41
	$d = 0,7875$ à 14°	18,33	42,5	39
	$E = 80^{\circ}4-81^{\circ}8$ sous 758 mm	13,68	52	49
	9	10,54	60	58
	9	8,18	77	76

B. — Influence des variations du rapport $\frac{V_0}{V_1}$. Surfaces caractéristiques.

Cette étude a été faite sur les trois carbures en C⁶ dont nous disposions.
En voici les résultats :

BENZÈNE				CYCLOHEXANE			
$\frac{V_0}{V_1}$	AIR CARBURE	TEMPÉRATURE INITIALE		$\frac{V_0}{V_1}$	AIR CARBURE	TEMPÉRATURE INITIALE	
		LIMITE SUPÉR.	LIMITE INFÉR.			LIMITE SUPÉR.	LIMITE INFÉR.
		degrés	degrés			degrés	degrés
9	(Voir tableaux ci-dessus).			9	(Voir tableaux ci-dessus).		
8	14,82	89	87	7	53,44	59	57
8	10,97	87	85	7	26,55	59	58
8	8,73	84	82	7	17,43	62	60
8	7,06	91	88	7	13,33	65	61
8	5,84	98	96	7	10,12	77	75
7	13,66	119	118	7	7,94	94	92
7	10,28	110	108	5	48,62	92	89
7	8,29	102	99	5	24,00	95	92
7	6,79	104	101	5	15,25	107	105
7	4,87	116	112	5	11,25	113	112
				5	8,98	116	114

HEXANE				HEXANE			
$\frac{V_0}{V_1}$	AIR CARBURE	TEMPÉRATURE INITIALE		$\frac{V_0}{V_1}$	AIR CARBURE	TEMPÉRATURE INITIALE	
		LIMITE SUPÉR.	LIMITE INFÉR.			LIMITE SUPÉR.	LIMITE INFÉR.
		degrés	degrés			degrés	degrés
9	(Voir tableaux ci-dessus).			5,5	62,87	70	67
7	68,36	42	40	5,5	31,13	71	68
7	33,80	43	41	5,5	20,59	72	69
7	22,26	46	43	5,5	15,10	76	74
7	15,95	58	56	5,5	11,63	88	86
7	12,37	66	64	5	61,66	76	73
7	10,20	70	69	5	31,00	73	72,5
6	(Voir tableaux ci-dessus).			5	19,55	86	85
				5	14,90	81	80
				5	11,33	97	94

CONCLUSIONS. — A l'aide de ces tableaux, nous pouvons tracer les familles de courbes représentées Pl. III, Pl. IV et Pl. V. Ces planches montrent que, quelle que soit le taux de compression volumétrique la forme des courbes caractéristiques, d'un carbure, se conserve.

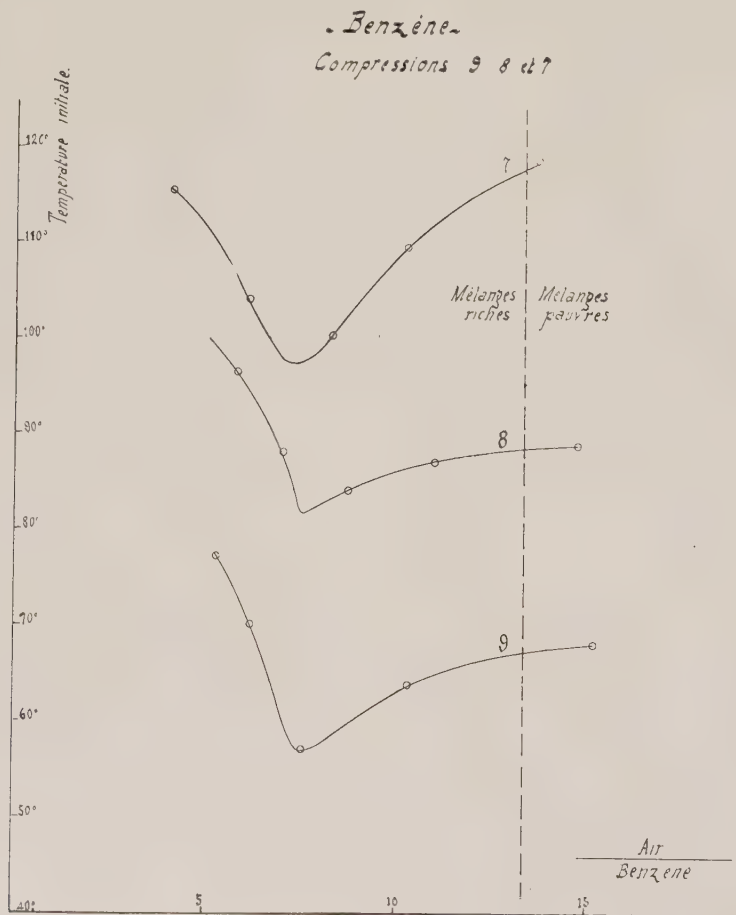


Planche III

En prenant trois axes de coordonnées, nous pouvons construire les surfaces caractéristiques définies plus haut. Elles sont représentées pour le benzène (*fig. 9*), pour l'hexane (*fig. 10*), pour le cyclohexane (*fig. 11*).

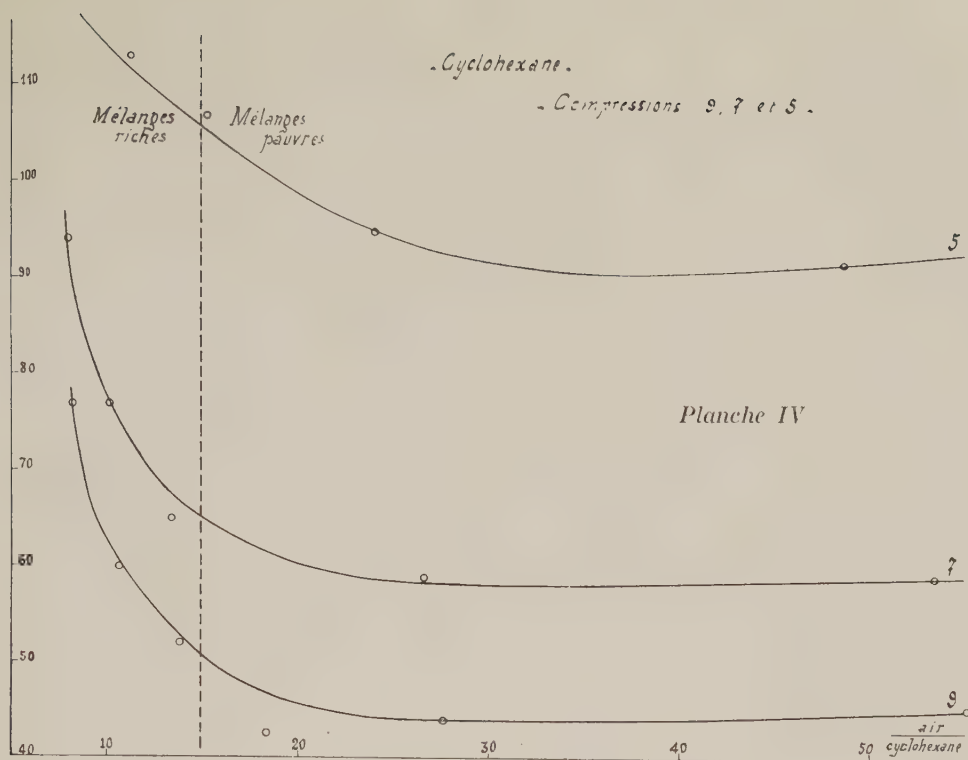


Planche IV

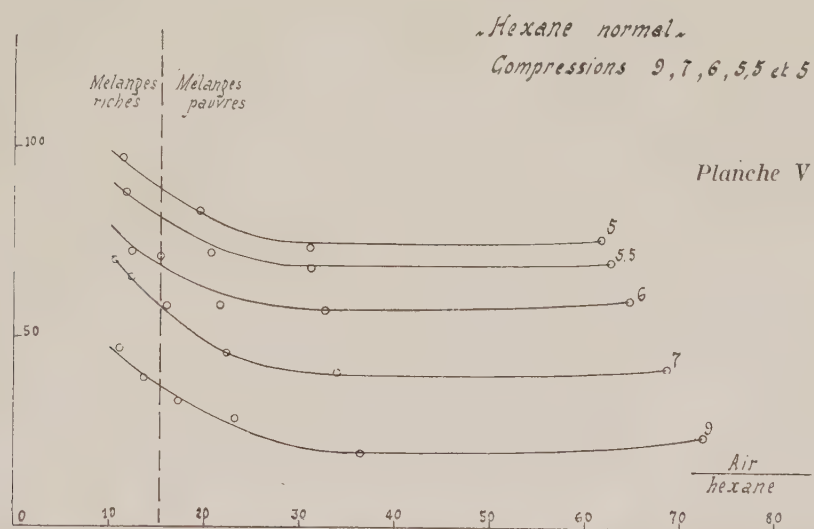
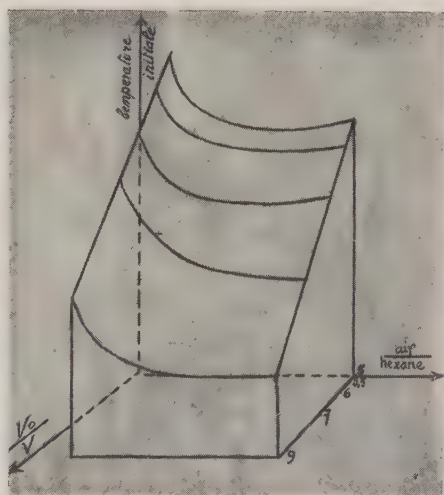


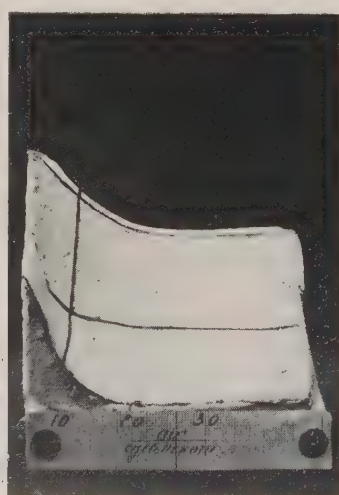
Planche V



(Fig. 9)



(Fig. 10)



(Fig. 11)

Elles permettent, pour un mélange correspondant à une valeur donnée du rapport $\frac{\text{air}}{\text{carbure}}$, de trouver, en coupant la surface par le plan correspondant, le rapport qui existe entre les valeurs de la compression volumétrique et les températures initiales, nous verrons plus loin tout l'intérêt de ce résultat qui peut permettre d'établir expérimentalement la constance de la température d'inflammation immédiate.

REMARQUES. — Au sujet du benzène, il faut faire une remarque : alors que, à la compression 9, il n'a jamais donné lieu à des dépôts de noir de fumée dans le cylindre, à la compression 8 il en fournit des traces aux environs de la valeur 7 du rapport $\frac{\text{air}}{\text{benzène}}$, et il en produit un dépôt très abondant pour la valeur 5,8 du même rapport. A la compression 7, le noir est très abondant dès que le rapport $\frac{\text{air}}{\text{benzène}}$ devient égal à 6,8. Malgré la présence de noir de fumée, nous avons toujours constaté la présence d'anhydride carbonique dans les gaz de la combustion. Cette production de charbon a été excessivement rare au cours de nos essais, même pour des mélanges très riches en carburant; nous ne l'avons constatée, en plus du benzène, que pour des huiles provenant de distillation de houilles de la Sarre à basse température. Cette formation de suie n'ayant pas lieu pour les fortes compressions, il semble qu'on soit en présence d'un effet de l'augmentation de pression qui, comme dans bien des cas connus, facilite la réaction.

Au sujet de l'hexane, nous avons remarqué à différentes reprises que le spot se déplaçait nettement en deux temps, nous étions donc en présence du phénomène de retard à l'inflammation. Il s'est, d'ailleurs, manifesté rarement au cours de ces essais et, en plus de l'hexane, il n'y a que l'alcool méthylique qui nous ait permis de le constater.

NOTA. — Sur les planches où figurent les courbes, nous avons signalé la position de la réaction chimique par une ligne en pointillé. Sur les surfaces, cette réaction de combustion totale est également marquée par une ligne nettement visible sur les *figures*.

§ 3

MÉLANGES de CARBURES

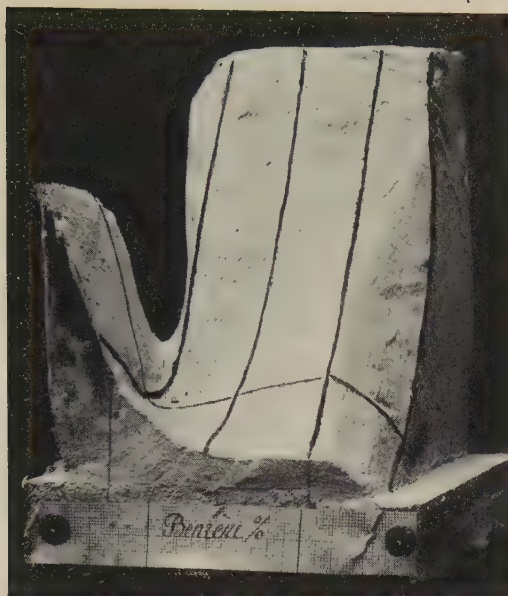
Pour entamer la question complexe des mélanges de carbures que sont les essences, nous avons effectué les essais suivants. Ils ont eu pour objet le cyclohexane et le benzène, dont les courbes caractéristiques déterminées plus haut sont nettement distinctes et comme forme et comme positions relatives.

Le tableau ci-contre donne le détail de ces essais. Il nous a permis de construire les courbes de la planche VI qui, en marge, sont représentées, à une autre échelle, séparées les unes des autres.

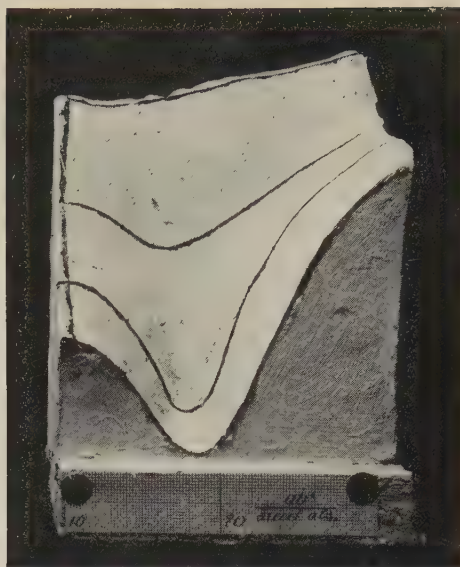
On voit ainsi nettement une déformation continue, sans anomalies, des courbes caractéristiques dont les positions respectives semblent bien être fonction de la constitution du mélange.

On s'en rend également compte sur la surface représentée *figure 12*, construite en portant suivant *ox* la composition du mélange de carbures, suivant *oy* les températures initiales et suivant *oz* le rapport $\frac{\text{air}}{\text{mélange de carbures}}$.

REMARQUE. — Il ne s'agit plus du tout ici de ce que nous avons appelé surfaces caractéristiques.



(Fig. 12)



(Fig. 13)

CYCLOHEXANE-BENZÈNE. — Compression $\frac{V_0}{V_1} = 9$.

COMPOSITION DU MÉLANGE	AIR MÉLANGE	TEMPÉRATURE INITIALE	
		LIMITE SUPÉRIEURE	LIMITE INFÉRIEURE
		degrès	degrès
Cyclohexane 100 ^o	18,33	42,5	39
	13,68	52	49
	10,54	60	58
	8,18	77	76
Cyclohexane 80 ^o Benzène 20 ^o	17,75	52	50
	12,90	60	58
	9,97	69	66
	7,97	74	72
Cyclohexane 50 ^o Benzène 50 ^o	17	52	50
	12,48	60	58
	9,66	62	60
	7,92	68	66
Cyclohexane 20 ^o Benzène 80 ^o	16,66	57	55
	12,48	55	53
	9,62	64	62
	7,83	69	68
Benzène 100 ^o	15,15	69	67
	11,28	65	64
	8,79	59 (corrigée)	
	7,53	57	55
	6,13	70	67

ALCOOL ÉTHYLIQUE — INFLUENCE de l'EAU — ALCOOL MÉTHYLIQUE

L'alcool éthylique absolu que nous avons utilisé, avait une densité de 0,795 à 16° et passait à la distillation entre 77,9 et 79,4 sous 751 mm. 5.

Pour étudier l'influence de l'eau, la méthode qui consiste à saturer les gaz de vapeur d'eau n'a pas été employée, car elle ne permet pas un dosage précis de la quantité d'eau utilisée, ni l'introduction de celle-ci en grosses quantités. Nous avons préféré prendre des mélanges d'alcool et d'eau exactement dosés et dont la composition pouvait être vérifiée à chaque instant par une mesure de densité.

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous qui nous a conduit aux courbes de la planche VII et à la surface de la *figure 13* obtenue en portant suivant *ox* la valeur du rapport $\frac{\text{air}}{\text{alcool absolu}}$, suivant *oy* la température initiale et suivant *oz* la proportion d'alcool dans le mélange d'alcool et d'eau.

EAU % EN VOLUME DANS L'ALCOOL, A L'ÉTAT LIQUIDE	$\frac{V_0}{V_1}$	AIR ALCOOL ABSOLU	TEMPÉRATURE INITIALE	
			LIMITE SUPÉRIEURE	LIMITE INFÉRIEURE
			degrés	degrés
0.....	9	44,62	118	115
	9	24,56	78	75
	9	16,83	65	64
	9	12,09	75	71
	9	9,52	76	74
10.....	9	49,78	119	117
	9	25,95	95	93
	9	18,48	66	64
	9	12,91	82	79
	9	10,08	82	79
25.....	9	31,07	103	100
	9	21,55	92	90
	9	16,03	86	84
	9	12,58	92	91
	9	8,3	90	87
40.....	9	35,01	115	113
	9	22,29	113	111
	9	16,07	109	107
	9	12,10	109	108
	9	7,59	110	107

CONCLUSIONS. — La forme de la courbe caractéristique pour l'alcool éthylique rappelle celle des carbures aromatiques, quoique le minimum y soit moins accentué. Ce minimum ne correspond pas non plus à la réaction chimique qui a lieu pour la valeur 9,5 du rapport $\frac{\text{air}}{\text{alcool}}$.

Des proportions croissantes d'eau mélangées à l'alcool élèvent les températures initiales nécessaires pour provoquer l'inflammation, la compression volumétrique restant la même bien entendu; elles aplatissent la courbe dont le minimum s'évanouit peu à peu.

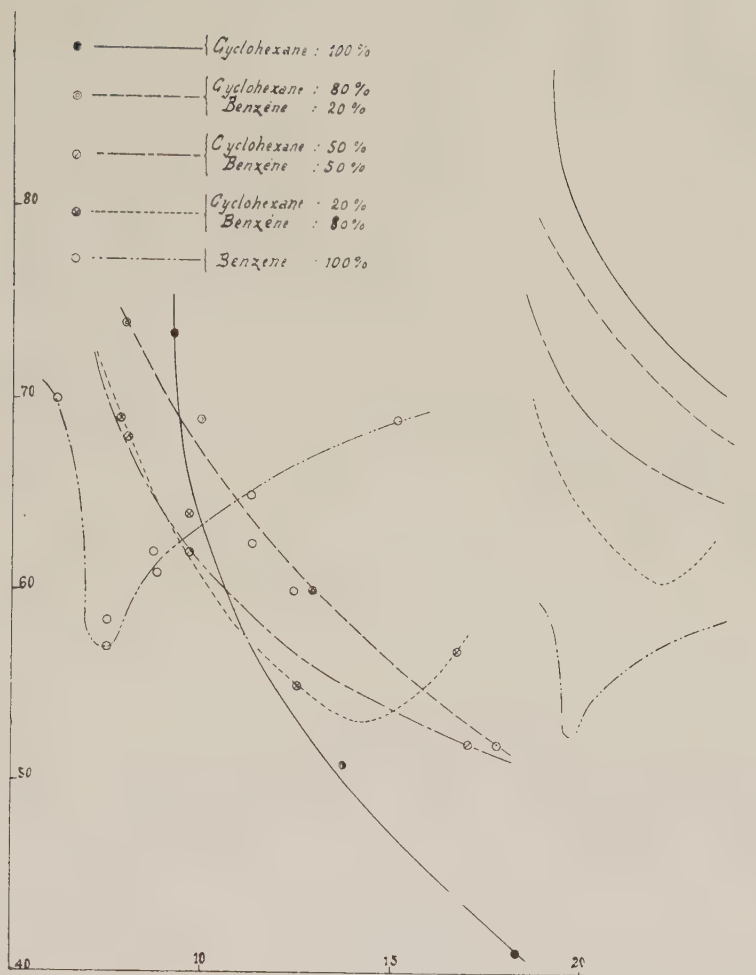


Planche VI

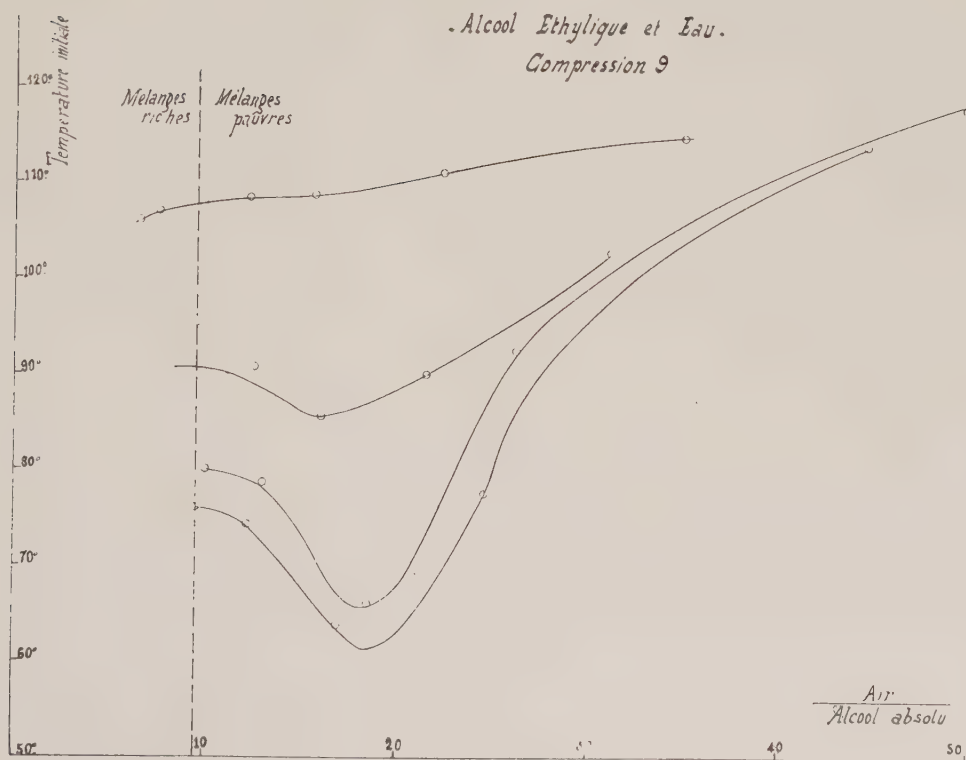


Planche VII

Il faut, d'ailleurs, remarquer que cette action est faible lorsque la quantité d'eau ne dépasse pas 10 %, ce qui doit être rare dans la pratique, que cette eau provienne de l'atmosphère ou du refroidissement par injection.

Avant la combustion, la vapeur d'eau peut être considérée comme un gaz inerte et il est intéressant de faire remarquer ici que Falk trouve que la présence d'un gaz inerte augmente toujours la température d'inflammation, alors que Mallard et Le Chatelier concluent de leurs expériences que l'addition d'un gaz inerte ou une modification dans les proportions du mélange n'ont qu'une influence secondaire. D'après les essais précédents, on peut conclure qu'un gaz inerte n'a d'action qu'introduit en assez grandes quantités et que, surtout au voisinage de certaines valeurs, une modification dans la composition des mélanges n'a d'influence que si elle est très importante.

La production d'alcool méthylique par distillation du bois n'est pas très importante, mais sa préparation synthétique peut d'un jour à l'autre en faire un produit abondant. Voici les chiffres auxquels il nous a conduit :

	$\frac{V_0}{V}$	AIR ALCOOL	TEMPÉRATURE INITIALE	
			LIMITE SUPÉRIEURE	LIMITE INFÉRIEURE
			degrés	degrés
Alcool méthylique : d = 0,7953 à 18°1 E = 64°4-65°8 sous 755 mm.	9	22,84	106	106
	9	15,87	83	82
	9	11,26	97	95
	9	8,88	94	91
	9	7,81	82	81,5
	9	5,03	109,5	109
	6	20,91	140	138
	6	14,35	120	117
	6	10,73	121,5	121
	6	8,27	120	118
	6	6,92	109	106

Les courbes caractéristiques sont représentées Pl. VIII avec celle de l'alcool éthylique à la compression 9.

PENTANE-OXYGÈNE ET AZOTE						
VOLUMES			$\gamma = \frac{C}{c}$	TAUX DE COMPRESSION		TEMPÉRATURE abs. d'inflammation
PENTANE	O ²	N ²		à 323° abs.	à 373° abs.	
1	8	0	1,253	23,5	13,4	718
1 (iso)	8	0	1,253	23,5	13,4	718
1	12	0	1,285	17,5	10,5	728
1	16	0	1,306	14,7	9	733
1	24	0	1,331	11,8	7,7	733
1	32	0	1,345	10,9	7,2	738
1	40	0	1,355	10,3	7,0	743
1	8	8	1,306	17,6	11,1	778
1	8	16	1,331	14,5	9,4	783
1	8	24	1,345	12,8	8,5	778
1	8	32	1,355	12,1	8,1	783

Leur forme peut paraître bien complexe et le minimum le plus à gauche répondant à peu près à la valeur 7 du rapport $\frac{\text{air}}{\text{alcool}}$ ne correspondrait-il pas, aux erreurs d'expériences, près à la réaction chimique ?

En tout cas, nous ne sommes pas les premiers à rencontrer de telles anomalies. En effet, considérons le tableau ci-contre dressé par Dixon.

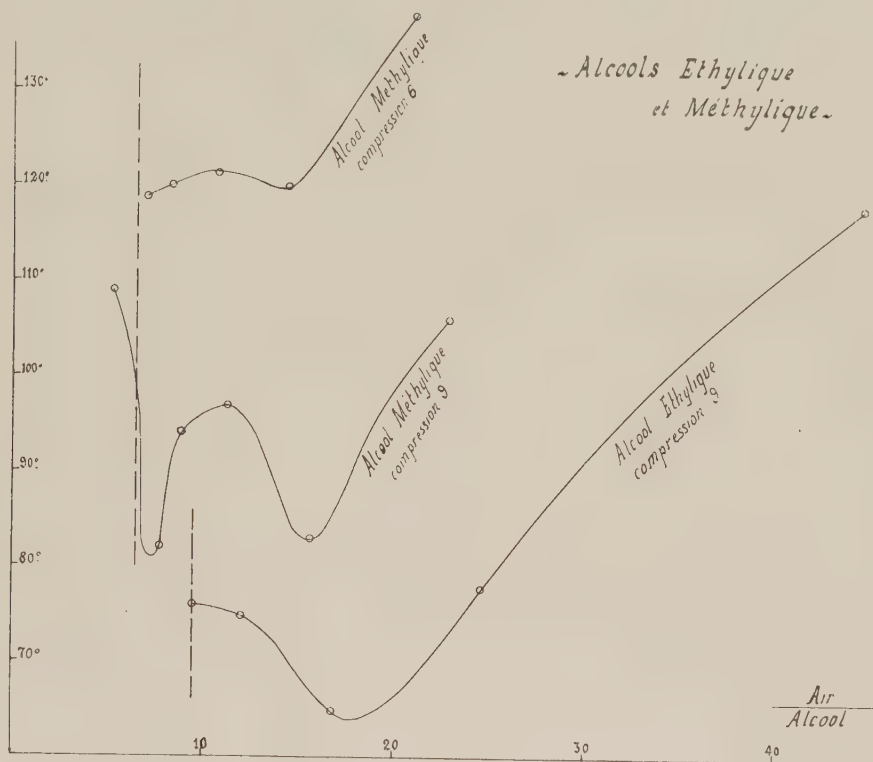
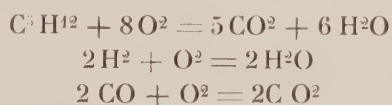
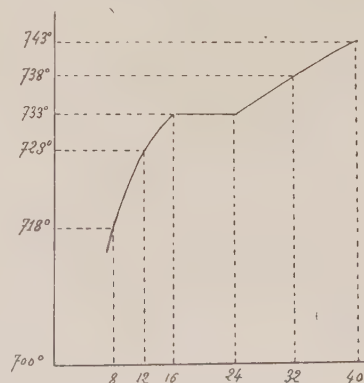


Planche VIII

Si, à l'aide de ces chiffres, en laissant de côté les mélanges contenant de l'azote, nous construisons une courbe en portant en abscisses le rapport $\frac{0}{\text{pentane}}$ en volumes et en ordonnées les températures d'inflammation, nous obtenons la *figure 14*. Cette courbe présente une discontinuité qui n'avait pas été observée avec les mélanges oxygène-hydrogène ou oxygène-oxyde de carbone. Nombreux sont ceux qui ont cherché à expliquer cette anomalie de la façon suivante : écrivons les réactions correspondant à ces trois combustions, nous avons :



Il est aisé de voir que la première nécessite la rencontre de neuf molécules, alors que les deux suivantes ne sont que trimoléculaires. Il est donc très probable que dans le premier cas nous ne passons pas instantanément de l'état initial à l'état final indiqué par l'égalité, mais que nous y parvenons peu à peu par des états intermédiaires.



(Fig. 14)

Les anomalies : minimums, paliers, coudes brusque, que présentent certaines courbes, posent un problème fort intéressant. A quoi correspondent ces anomalies ? Ne pourrait-on les expliquer en s'inspirant de l'idée de Van t'Hoff que les réactions doivent avoir lieu entre un petit nombre de molécules

seulement ? Pour répondre à ces questions, il faudrait pouvoir décomposer les phénomènes, et si cela était possible (peut être en refroidissant brusquement les mélanges), il serait nécessaire d'analyser les gaz provenant de ces réactions ménagées.

§ 5

Les ANTIDÉTONANTS et ANTIOXYGÈNES

On sait qu'avec certaines essences les moteurs « cognent ».

Tous les carburants ne provoquent pas cet inconvénient au même degré et il est intéressant de remarquer que les carbures aromatiques ainsi que les alcools, produits qui, d'après nos essais, sont moins inflammables que les carbures gras, produisent plus rarement les cognements.

Toujours est-il que de nombreux techniciens ont cherché empiriquement, à quelques exceptions près, à éviter ce phénomène. Les uns, en mélangeant à leur essence des produits comme les alcools ou le benzol; les autres, en introduisant dans leur carburant de très faibles proportions de substances particulièrement actives qui ont reçu le nom « d'antidétonants ».

Les cognements, pour les essences tout au moins, sont dûs au phénomène de détonation. Or, il est probable que l'onde explosive résulte de la coïncidence dans le temps et dans l'espace d'un phénomène physique et d'un phénomène chimique ⁽¹⁾; en détruisant cette coïncidence, on détruit en même temps l'onde. Il semble bien que ce soit là le rôle des antidétonants à grande puissance.

Parmi ces substances, citons le plomb-tétraéthyle ⁽²⁾, ainsi que de nombreux composés possédant le groupement NH^2 ⁽³⁾.

Se basant sur quelques essais, Midgley et Boyd ⁽⁴⁾ ont cru pouvoir établir que la détonation se trouve retardée en fonction du carré de la concentration moléculaire de l'antidétonant (dans le cas des mélanges essence-xyloïdines).

Boyd mentionne plus tard ⁽⁵⁾ que l'azote moléculaire n'a aucun effet sur la détonation produite dans la combustion et son influence, dans ses composés, dépend surtout des éléments ou radicaux qui lui sont combinés.

De nombreux auteurs, parmi lesquels nous citerons Dixon, signalent que dans le cas des gaz électrolytiques, la présence de vapeur d'eau facilite la combustion sans flamme et plusieurs techniciens considèrent l'eau comme un antidétonant ⁽⁶⁾. L'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas de discuter son mode d'action.

Mentionnons également la théorie de M. Muraour sur l'action antidétonante des poussières ⁽⁷⁾.

Mais, à côté de ces théories diverses, MM. Charles Moureu et Charles Dufraisse ⁽⁸⁾ en ont émis une sur les antioxygènes qui, basée sur de nombreuses expériences, permettra

(1) *La Technique Moderne*, 18^e année, n° 7, 1^{er} avril 1926, p. 120.

LE CHATELIER. — Sur le développement de l'onde explosive. Sur la propagation des ondes condensées dans les gaz chauds, C. R. I. CXXX, p. 1.755 et I. XXXI, p. 30, 1900.

(2) *Technique Automobile et Aérienne*, 15^e année, n° 127, 4^e trimestre 1924.

La Nature, n° 2656, 28 février 1925, p. 70.

C. R. Acad. Sc. Séance du 11 mai 1925.

La Technique Moderne, t. XVI, n° 16, 15 août 1924, p. 563.

Idem, t. XVII, n° 15, 1^{er} août 1925.

Idem, t. XVII, n° 24, 15 décembre 1925.

La Science et la Vie, n° 105, mars 1926.

(3) *La Nature*, n° 2.656, 28 février 1925.

(4) *Indust. Engin. Chem.*, t. 14, p. 849 (1922).

(5) *Chimie et Industrie*, juin 1915, vol. 13, n° 6, d'après *Indust. Engin. Chem.* t. 16, n° 9, p. 893, 1924.

(6) *L'humidité atmosphérique et les essais des moteurs à explosion*, par le capitaine CH. BOULEAU. — *La Technique Moderne*, juin 1918.

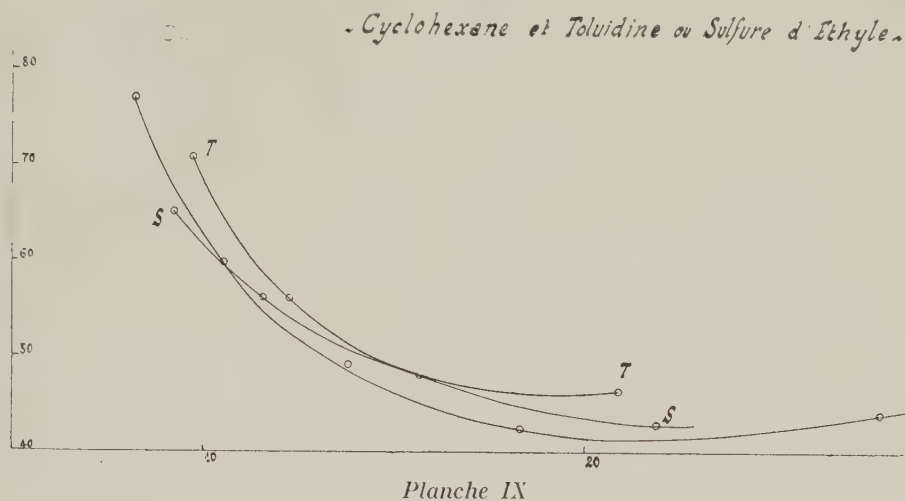
(7) *La Théorie des Antidétonants*. — *Chimie et Industrie*, décembre 1925.

(8) *La Théorie des Antioxygènes*. — Congrès Solvay, Bruxelles 1925.

Bull. Soc. Chim. de France, 4^e série, t. 35, p. 1.564, 1924.

d'orienter les recherches et conduira fort probablement aux solutions du problème des antidétonants.

Quoique, *a priori*, les théories actuelles sur les antidétonants fassent prévoir qu'ils sont sans action sur les phénomènes d'auto-allumage, il était intéressant de le vérifier. C'est ce que nous avons fait en mélangeant de la toluidine, signalée comme particulièrement active par Midgeley et Boyd, avec du cyclohexane.



Puis, sur les conseils de MM. Moureu et Dufraisse, nous avons expérimenté le sulfure d'éthyle (1).

Les résultats de ces essais figurent dans le tableau que voici et sont traduits graphiquement dans les courbes de la planche IX.

NATURE DU MÉLANGE	$\frac{V_0}{V}$	AIR CYCLOHEXANE	TEMPÉRATURE INITIALE	
			LIMITE SUPÉRIEURE	LIMITE INFÉRIEURE
			degrés	degrés
Cyclohexane 100 %	9	27,56	44	41
	9	18,33	42,5	39
	9	13,68	52	49
	9	10,54	60	58
	9	8,18	77	76
Cyclohexane 90 %	9	20,90	46	45
	9	15,64	48	46
	9	12,20	56	54
O. Toluidine 10 %	9	9,71	71	68
Cyclohexane 95 %	9	20,19	43	41
	9	14,30	53	51
	9	11,48	56	53
Sulfure d'éthyle 5 %	9	9,24	65	63,5

CONCLUSIONS. — L'action de ces substances sur le phénomène d'inflammation est donc négligeable. Elle est d'un autre ordre que les travaux en cours permettront peut-être de mettre en lumière.

(1) Je suis heureux de trouver l'occasion de remercier MM. Moureu et Dufraisse, non seulement des produits qu'ils ont gracieusement mis à ma disposition, mais surtout de l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de mes recherches.

CHAPITRE III

La Température d'Inflammation immédiate

1. ÉQUILIBRES CHIMIQUES — VITESSE DE RÉACTION
2. LA TEMPÉRATURE D'INFLAMMATION IMMÉDIATE

Nous nous sommes attachés, dans ce qui précède, à caractériser expérimentalement l'inflammabilité d'un carburant, au moyen de ses courbes (ou mieux de sa surface), caractéristiques d'inflammation instantanée par compression adiabatique.

On peut se proposer de partir de ces résultats objectifs pour atteindre la grandeur caractéristique que la plupart des expérimentateurs ont voulu étudier, c'est-à-dire la température d'inflammation spontanée des mélanges.

L'existence même de cette grandeur en tant que caractéristique définie d'un mélange déterminé a donné lieu à bien des discussions.

Les cas d'inflammation avec retard, dont l'existence n'est pas douteuse, ne semblent en tout cas ne permettre d'introduire comme caractéristique éventuelle, que la température d'inflammation *immédiate*.

Il y a lieu d'examiner dans quelle mesure on peut la définir et la déterminer.

§ 1

ÉQUILIBRES CHIMIQUES — VITESSE de RÉACTION

Un système chimique peut, aussi bien qu'un système mécanique, donner l'impression d'équilibre, lorsque, après une période plus ou moins troublée de réaction, il ne subit plus aucun changement.

Mais, suivant les conditions de pression et de température, suivant la nature des corps réagissants, l'établissement du stade final, loin d'être instantané, nécessite un temps plus ou moins long, d'où l'intérêt de la notion de vitesse de réaction.

Imaginons que notre système ait pour masse l'unité, qu'il soit porté à la température T , que son volume spécifique soit σ et que la variable chimique soit x . Si t désigne le temps, la vitesse de réaction est la quantité dont x varie dans l'unité de temps, soit $\frac{dx}{dt}$.

Si nous faisons tendre dt vers 0, $\frac{dx}{dt}$ tend vers une limite qui est la vitesse de réaction à l'instant t .

Nous prendrons, par exemple, comme variable la concentration moléculaire de l'un des constituants dans le mélange, c'est-à-dire le nombre de molécules grammes de ce constituant par unité de volume du mélange, la réaction ayant lieu à volume constant, $\frac{dx}{dt}$ sera pour nous le quotient de la quantité de matière transformée par la durée de la transformation,

Influence de la température.

L'expérience montre que la vitesse des réactions croît rapidement lorsque la température s'élève. Logiquement, nous n'avons pas de raisons d'admettre que certains phénomènes chimiques ne se produisent seulement qu'à des températures élevées. La houille se consume en tas aussi bien que dans un foyer, seulement dans le premier cas la lenteur du phénomène est telle qu'il échappe à nos sens. Voici ce que dit W. Oswald ⁽¹⁾ au sujet de la vitesse de réaction :

« Cette conception s'accorde bien avec les résultats généraux de l'expérience, comme le prouvent les faits suivants. Par la mesure d'un grand nombre de phénomènes chimiques, on est arrivé à cette règle approximative, que la vitesse d'un phénomène chimique est doublée par une élévation de température de 10° en moyenne.

En d'autres termes, si, à une température donnée, un phénomène est arrivé à un certain état en un quart d'heure environ, à une température plus élevée de 10°, il lui faut seulement 7 minutes 30 secondes pour arriver au même état et à une température plus basse de 10°, il lui faut 30 minutes. Si l'on abaisse la température de 100°, il lui faut déjà un temps $2^{10} = 1.024$ fois plus long, ce qui donnerait dans notre exemple onze jours en chiffres ronds; et en abaissant encore la température de 50°, ce qui fait comme abaissement total la quantité médiocre de 150°, on trouve qu'il faudrait une année pour que le processus en arrive au point qu'il atteignait en un quart d'heure avec la température primitive ».

Duhem admet non seulement que pour certaines températures la vitesse de réaction devient insensible, mais encore qu'elle peut être rigoureusement nulle. Cette conception inspirée par l'analogie avec le frottement mécanique ayant été très discutée, il nous semble intéressant de citer ce passage de Nernst ⁽²⁾ :

... Dans tous les cas, la vitesse du phénomène est à chaque instant proportionnelle à la force agissante et en raison inverse de la résistance de frottement

$$\text{Vitesse de réaction} = \frac{\text{Force chimique}}{\text{Résistance chimique}}.$$

« D'après tous les renseignements que l'expérience nous a fournis jusqu'à ce jour, la résistance chimique augmente fortement quand la température s'abaisse, pour devenir infiniment grande au zéro absolu. Toute réaction doit cesser en ce point puisque le dénominateur de la fraction précédente devient infini.

La vitesse de réaction des systèmes homogènes devient nulle à la température de transformation parce qu'alors il y a équilibre, c'est-à-dire que la force chimique est nulle : quand la température s'abaisse, la vitesse de réaction doit d'abord augmenter parce que le numérateur de la fraction, la force chimique, augmente puisqu'on s'éloigne de la température d'équilibre. Au contraire, pour un abaissement de température suffisant, elle doit diminuer parce que le dénominateur de la fraction s'accroît énormément ».

Si nous ignorons ce qui se passe aux basses températures, nous ne sommes pas beaucoup mieux renseignés sur ce qui a lieu au voisinage de l'équilibre. Dans certains cas, le système disparaît totalement pour faire place à un autre constitué par les produits de la réaction, soit, par exemple, de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'eau dans les combustions. Dans d'autres, forts communs en chimie organique, la réaction est limitée par la réaction inverse.

Des considérations analogues à celles d'Oswald, mentionnées plus haut, ont conduit à admettre que la température croissant en progression arithmétique, la vitesse de réaction croît en progression géométrique et peut être représentée ⁽³⁾ par une expression de la forme

$$V = K a^T$$

T désignant la température absolue.

(1) OSWALD. — *Traité de chimie inorganique*, traduction L. Lazard, 1904.

(2) NERNST. — *Traité de chimie générale*, 2^e partie, 1912.

(3) LE CHATELIER. — *Le chauffage industriel*.

Influence des concentrations.

Les Suédois Guldberg et Waage ont énoncé la loi suivante :

« A température constante et en milieu homogène, la vitesse de réaction à l'instant t est proportionnelle au produit des concentrations moléculaires individuelles à cet instant, affectées chacune d'un exposant égal au nombre des molécules correspondantes qui prennent part à la réaction ».

Donc, si nous avons affaire à un système homogène renfermant les espèces de molécules $A_1 A_2 A_3 \dots A_p, A'_1 A'_2 A'_3 \dots A'_p$, susceptibles de réagir les unes sur les autres seulement d'après la réaction réversible :



la vitesse de réaction selon l'équation ci-dessus dans le sens de gauche à droite est à l'instant t

$$(1) \quad v = k C_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3} \dots C_p^{n_p}$$

k étant pour une température déterminée le coefficient de vitesse. La vitesse de réaction selon la même équation considérée de droite à gauche sera

$$(2) \quad v' = k' C_1'^{n'_1} C_2'^{n'_2} C_3'^{n'_3} \dots C_p'^{n'_p}$$

et la vitesse avec laquelle le système se rapproche de l'équilibre à l'instant t sera

$$V = v - v'$$

appliquons ceci aux deux cas suivants, en ne considérant que des réactions bimoléculaires (1), moins complexes et mieux connues que celles dont nous aurons à nous occuper.

1° *Réaction non réversible*. — Soient a et b les concentrations moléculaires au temps zéro.

x la concentration moléculaire du produit formé au temps t .

La vitesse v au temps t sera

$$\frac{dx}{dt} = v = k (a - x) (b - x)$$

en intégrant et en remarquant que pour $t = 0$ on a $x = 0$.

Nous aurons

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{a - b} \text{L} \frac{b(a - x)}{a(b - x)}$$

2° *Réaction réversible*. — Soient C_1 et C_2 les concentrations moléculaires correspondant au premier membre;

C_3 et C_4 les concentrations moléculaires correspondant au second;

v_1 la vitesse dans le sens de gauche à droite;

v_2 la vitesse dans le sens de droite à gauche.

Nous avons

$$v_1 = k_1 C_1 C_2 \qquad v_2 = k_2 C_3 C_4,$$

la vitesse de réaction apparente sera alors

$$V = v_1 - v_2$$

et le système sera en équilibre quand nous aurons :

$$v_1 - v_2 = 0.$$

A ce moment, les concentrations seront $C'_1 C'_2 C'_3 C'_4$ et nous devons avoir

$$k_1 C'_1 C'_2 = k_2 C'_3 C'_4.$$

(1) MOUREU. — *Notions fondamentales de chimie organique*, 7^e édition, p. 131.

Supposons maintenant que nous ayons

$$C_1 = C_2 = 1 \quad C_3 = C_4 = 0.$$

Nous pouvons calculer k_1 et k_2 à partir des données de l'expérience et en tirer une formule fournissant la quantité de l'un des corps transformée, en fonction du temps.

En effet, nous avons :

$$\begin{array}{lllll} \text{Au temps } 0 & C_1 = 1 & C_2 = 1 & C_3 = 0 & C_4 = 0 \\ \text{Au temps } t & C_1 = 1 - x & C_2 = 1 - x & C_3 = x & C_4 = x \end{array}$$

d'où

$$V = \frac{dx}{dt} = k_1 (1 - x)^2 - k_2 x^2$$

en intégrant et en remarquant que pour $t=0$, nous avons $x=0$, il vient

$$L \frac{1 - x \left(1 - \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} \right)}{1 - x \left(1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} \right)} = 2 k_1 \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} t$$

il est donc suffisant de déterminer à deux températures différentes les valeurs de x pour avoir un système de deux équations d'où nous pouvons tirer k_1 et k_2 .

Si, en particulier, nous considérons l'état d'équilibre nous pouvons avoir un système plus simple : x prend la valeur particulière x' et nous avons

$$C'_1 = C'_2 = 1 - x' \quad C'_3 = C'_4 = x'$$

et comme

$$V' = k_1 (1 - x')^2 - k_2 x'^2 = 0.$$

Nous avons

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{(1 - x')^2}{x'^2}.$$

Nous pouvons donc, dans certains cas simples, calculer les vitesses de réaction.

Courbes d'égale vitesse.

Etudions maintenant les courbes d'égale vitesse, dont la notion a été développée par M. Jouguet ⁽¹⁾.

Nous pouvons écrire

$$\frac{dx}{dt} = f(x, p, T)$$

et, supposant constante la pression p , construire dans le plan x, T les courbes d'égale vitesse, c'est-à-dire les courbes joignant les points qui correspondent à la même vitesse. La première à considérer est la courbe pour laquelle $V=0$ ou courbe d'équilibre.

Si nous nous plaçons dans le cas d'une réaction exothermique et si nous fournissons de la chaleur au système, la variable, l'une des concentrations moléculaires, diminue; l'apport de chaleur augmente la température, en supposant la pression constante et l'enceinte imperméable à la chaleur. Ces variations étant telles que nous ayons

$$-\frac{dT}{dx} < 0.$$

Nous aurons comme courbe d'équilibre une courbe dont l'allure sera celle de la courbe EE' (fig. 1).

x peut toujours être pris de façon que ses limites soient 0 et 1, en choisissant convenablement le volume considéré ⁽²⁾; pour $T=0$, nous aurons alors $x=1$ puisqu'il n'y a pas

(1) E. JOUGUET. — *Mécanique des explosifs*.

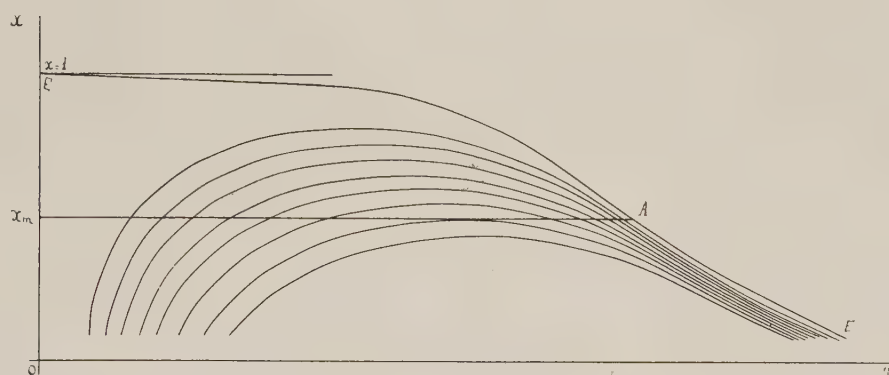
(2) Voir à ce sujet : MOUREU, loc. cit. p. 133.

encore en réaction. La courbe d'équilibre doit donc, au voisinage de l'axe ox , être tangente à la droite $x=1$. De plus, si $x=0$, l'équilibre étant atteint, la courbe d'équilibre doit se rapprocher de l'axe OT , qui est lui-même une fraction de la courbe d'équilibre. L'espace compris entre les deux axes de coordonnées et la courbe EE' est donc le seul qui corresponde à une activité chimique.

Forme des courbes d'égale vitesse.

Considérons une valeur de x comprise entre 0 et 1, soit x_m , et faisons croître la température. La parallèle à OT , représentant cette variation, devra rencontrer des courbes relatives à des vitesses de plus en plus grandes.

Mais, cette parallèle $x_m A$ coupe en A la courbe d'équilibre pour laquelle $V=0$. Nous devons donc admettre qu'au voisinage du point A , la vitesse de réaction va décroître très rapidement, ce qui nécessite l'intersection de $x_m A$ avec un faisceau très resserré de courbes relatives à des vitesses décroissantes. Les courbes d'égale vitesse doivent donc avoir l'allure ci-dessous (*fig. 15*) et leur réseau doit déjà se resserrer au voisinage du maximum.



(Fig. 15)

A l'aide des formules obtenues plus haut, nous allons chercher à concrétiser cette théorie et par les trois exemples suivants nous allons essayer de voir : 1° si la courbe d'équilibre affecte bien la forme prévue par la théorie; 2° si les lignes d'égale vitesse présentent une allure particulière au voisinage des courbes d'équilibre EE' ou OT .

APPLICATION I. — Nous nous adresserons à une réaction monomoléculaire, la transformation de l'acide dibromosuccinique par l'eau



dans ce cas, nous aurons

$$V = k C.$$

Les valeurs de k nous sont données par Van t'Hoff (1).

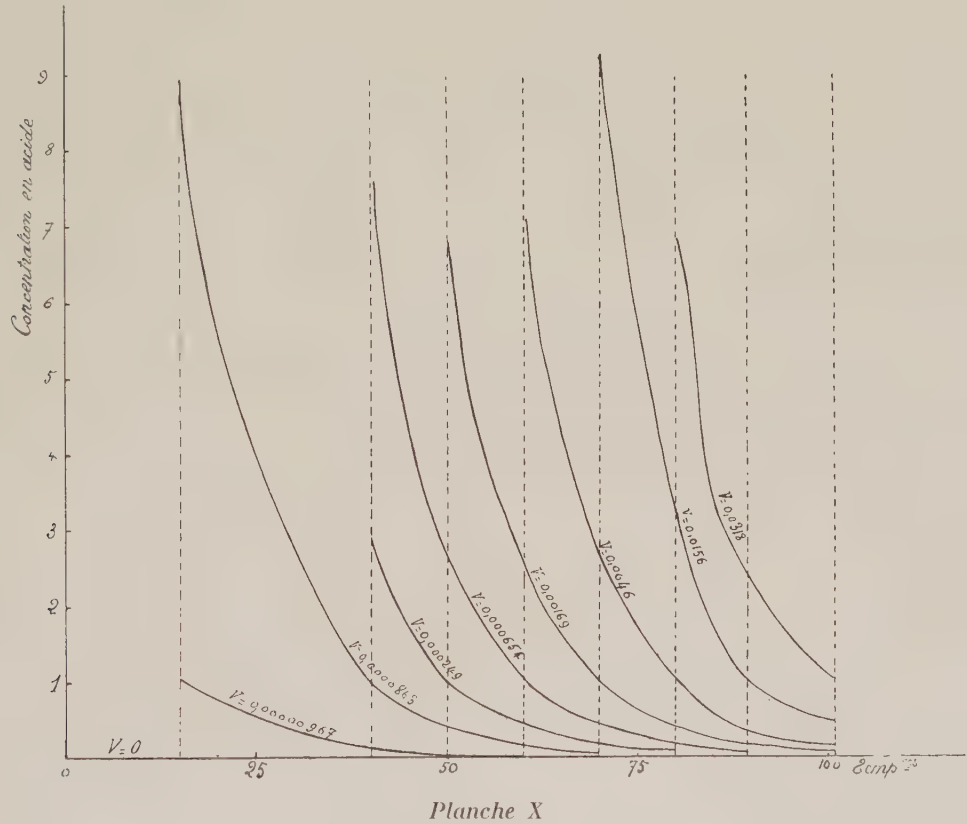
TEMPÉRATURES	k
degrés	temps en minutes
15	0,000 009 67
40	0,000 086 3
50	0,000 249
60,2	0,000 654
70,1	0,001 69
80	0,004 6
89,4	0,015 6
101	0,031 8

(1) VAN T'HOFF. — *La dynamique chimique*, p. 228.

Calculons les concentrations correspondant, pour une température donnée, à la même vitesse. Nous avons

VITESSE	CONCENTRATIONS A :							
	15°	40°	50°	60°2	70°1	80°	89°4	101°
0,00000967	1	0,11	0,03	0,01				
0,0000863	8,92	1	0,34	0,13	0,05			
0,000249	25,75	2,88	1	0,38	0,15	0,05		
0,000654		7,59	2,63	1	0,38	0,14	0,04	
0,00169			6,78	2,58	1	0,36	0,11	0,05
0,0046				7,03	2,72	1	0,30	0,14
0,0156					9,23	3,4	1	0,49
0,0318						6,9	2,04	1

d'où les courbes de la Pl. X.



APPLICATION II. — Considérons le cas de l'éthérification d'une molécule gramme d'alcool éthylique par une molécule d'acide acétique.

L'expérience montre que, lorsque l'équilibre est atteint, on a :

$$C_1 = C_2 = 1 - x' = \frac{1}{3} \qquad C_3 = C_4 = x' = \frac{2}{3}$$

d'où

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{4}$$

et

$$L \frac{2 - x}{2 - 3x} = k_1 t.$$

Pour différentes températures T_0 , T_1 et T_2 nous aurons

$$V_0 = k_{1T_0} (1 - x_0)^2 - k_{2T_0} x_0^2$$

$$V_1 = k_{1T_1} (1 - x_1)^2 - k_{2T_1} x_1^2$$

$$V_2 = k_{1T_2} (1 - x_2)^2 - k_{2T_2} x_2^2.$$

Or, nous possédons les nombres suivants relatifs à l'éthérification (1).

ENTRE 6 ET 9°		A 100°	
Temps en jours	Acide étherifié %	Temps en heures	Acide étherifié %
0	0	5	25,8
1	0,9	9	41
2	1,8	15	47,9
4	3,9	32	55,7
8	7,3	60	59
10	8,7	83	60,6
19	12,1	150	65
20	11,8		
41	20		
49	21	A 180°	
64	25	3	64,1
72	26	5	64,8
95	30	20	66,4
103	34,5	42	66,5
167	47,4		
190	49,6		
338	60 (calculé)		
∞	67,7		

De ces chiffres, nous déduisons les valeurs suivantes de k_1

$$\text{à } 7^\circ \dots \dots \dots k_1 = 0,00038$$

$$\text{à } 100^\circ \dots \dots \dots k_1 = 0,07023$$

$$\text{à } 180^\circ \dots \dots \dots k_1 = 0,63681$$

Il est alors aisé de construire le tableau suivant :

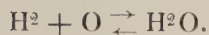
VALEURS DE V	VALEURS CORRESPONDANTES DE x		
	pour 7°	pour 100°	pour 180°
0,00038			
0,0001	0,4415	0,6652	0,6665
0,0002	0,2626	0,6638	0,6663
0,00038	0,0000	0,6612	
0,0006		0,6582	
0,001		0,6526	
0,01		0,5368	0,6512
0,07023		0,0000	0,5643

Nous en déduisons les courbes de la Pl. XI.

(1) BOUZAT. — Cours professé à la Faculté des Sciences de Rennes.

MOUREU. — Notions fondamentales de chimie organique.

APPLICATION III.



On sait, d'une part, qu'à l'obscurité et à la température ordinaire, soit environ 15°, le mélange d'hydrogène et d'oxygène dans les proportions ci-dessus ne donne lieu à aucune réaction. D'autre part, nous possédons les chiffres suivants, calculés à l'aide des données recueillies à de nombreuses sources ⁽¹⁾ :

TEMPÉRATURE	EAU % du mélange	CONCENTRATION finale en oxygène
200	0,12	15,981
260	1,6	15,744
300	3,8	15,392
331	9,8	14,44
376	25,1	11,984
433	39,8	9,632
498	56,4	6,98
637	85,6	2,304
825	96,1	0,63

A l'aide de ces nombres, nous pouvons construire la courbe d'équilibre $V = 0$. Elle est représentée Pl. XII.

Malgré les nombreuses données que nous possédons sur cette réaction, nous n'avons pu construire les courbes d'égale vitesse.

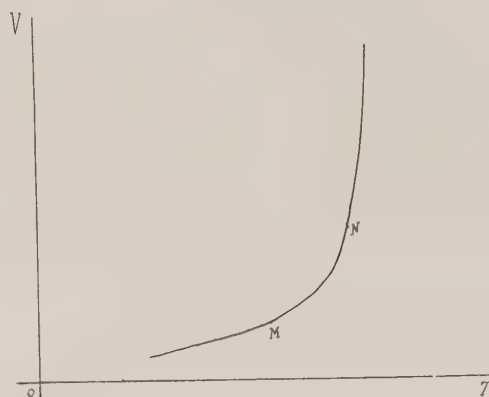
La théorie et l'expérience semblent donc d'accord sur la forme de la courbe d'équilibre dans le cas d'une réaction exothermique et sur le fait que les lignes d'égale vitesse viennent se ranger le long de la courbe d'équilibre en un faisceau très resserré. Les courbes d'égale vitesse, dans le cas des réactions exothermiques, doivent donc bien avoir la forme indiquée sur la *figure 15* et présenter un maximum, dont, dans l'état actuel de nos connaissances, nous ne pouvons prévoir la signification.

Ces conclusions vont, néanmoins, nous permettre d'éclairer la notion de température d'inflammation.

§ 2

La TEMPÉRATURE d'INFLAMMATION

Considérons la *figure 15*, suivons la parallèle $x_m A$ à $O T$, jusqu'au moment où elle devient tangente au maximum de l'une des courbes d'égale vitesse. Cette droite rencontre successivement des courbes d'égale vitesse relatives à des vitesses de plus en plus grandes et si nous construisons une nouvelle courbe (*fig. 16*), en portant en abscisses les températures et en ordonnées les vitesses, elle aura l'aspect ci-contre.



(Fig. 16)

(1) HELIER et GAUTIER. — *Annales de chimie et de physique*, 1897, 7^e série, p. 78.
NERNST. — *Loc. cit.*
BOUZAT. — *Loc. cit.*

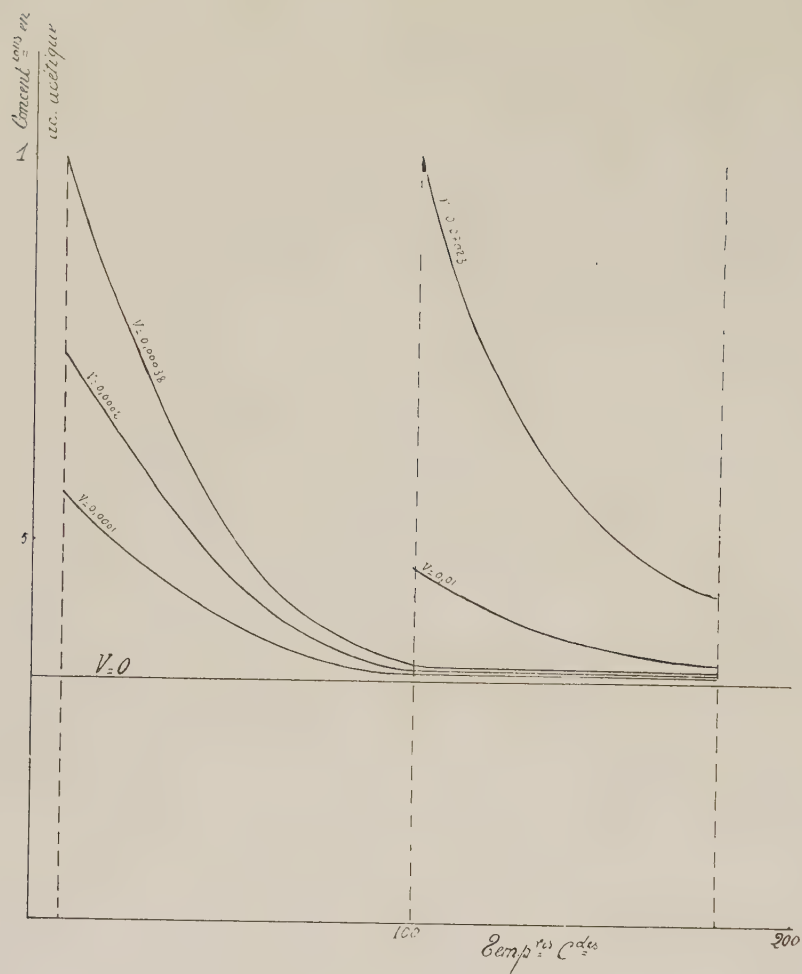


Planche XI

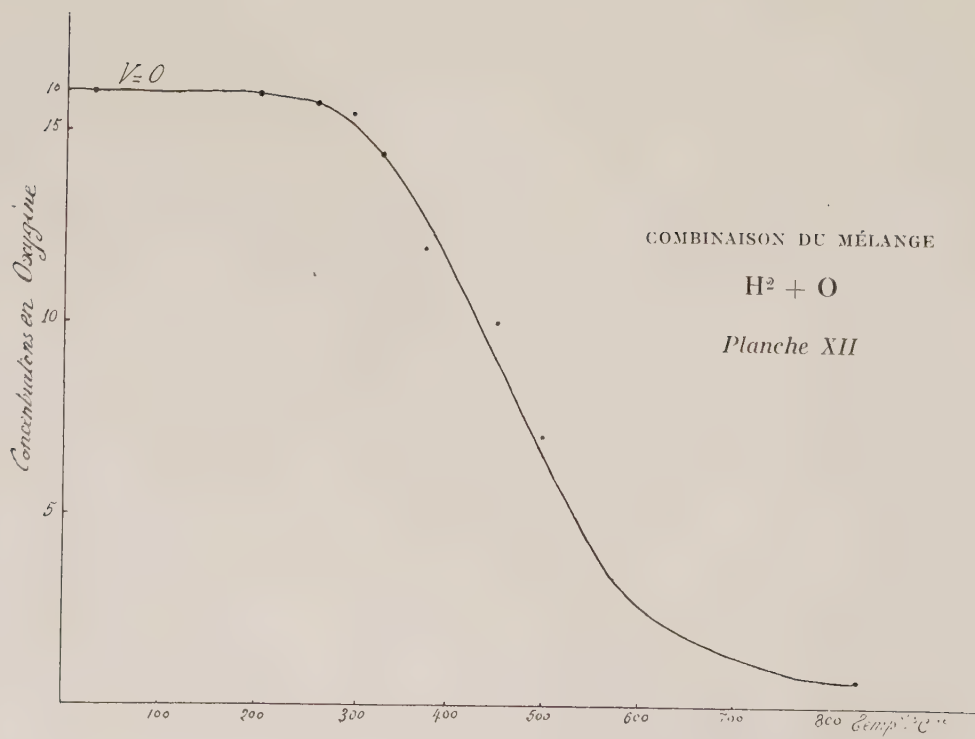


Planche XII

En effet, la vitesse, comme nous l'avons vu, croît beaucoup plus vite que la température et la forme de la courbe dans la région MN est la conséquence de la loi $V = K a^T$.

Aussi, au point de vue expérimental pour un certain point compris entre M et N, cet accroissement énorme de la vitesse de réaction se manifestera par des phénomènes de lumière et d'expansion : par l'inflammation.

Le point de la courbe, pour lequel cette combustion soudaine aura lieu, correspondra à la température d'inflammation.

Expérimentalement, le fait est assez net comme l'indique ce passage de Mallard et Le Chatelier ⁽¹⁾ : « Les chiffres montrent que contrairement à ce que l'on aurait pu penser, il y a discontinuité entre les phénomènes de combustion lente et ceux de combustion vive, c'est-à-dire que, pour des températures croissantes, la vitesse de combustion ne va pas en croissant régulièrement jusqu'à devenir très grande et presque instantanée à la température d'inflammation proprement dite.

Cette vitesse reste, au contraire, toujours très faible au-dessous de la température d'inflammation et devient brusquement très considérable dès que cette température est atteinte ».

Cependant, la courbe ci-dessus étant continue, le point correspondant à la température d'inflammation n'est pas rigoureusement déterminé sur la courbe ; et, dans la pratique, si l'on élève progressivement la température d'un mélange inflammable, une réaction modérée peut s'amorcer. Cette réaction, si le volume de la masse, ainsi que son isolement calorifique sont suffisants, élèvera peu à peu la température du mélange qui, au bout d'un temps plus ou moins long, sera le siège d'une combustion vive.

L'étude de cette période de pré-flamme a donné lieu à de nombreuses recherches. Parmi les plus récentes, nous citerons celles de MM. Tizard et Pye, dont il est question plus haut.

Pour nous, il nous semble logique d'admettre pour température d'inflammation, celle à laquelle il faut porter le mélange, pour que, instantanément, la flamme apparaisse.

La vitesse ne pouvant être infinie, nous considérons ce phénomène comme instantané lorsque le laps de temps qui s'écoule entre l'élévation de température et l'apparition de la flamme n'est pas décelable par nos appareils. Si l'on tolère une certaine période de pré-flamme, la définition est loin d'en être éclaircie et il est permis de se demander quelles seront les limites de cette tolérance. N'aurions-nous pas alors le droit de prétendre que la température d'inflammation de la houille est de 15°. Il est intéressant de reproduire à ce sujet ce passage de Nernst ⁽²⁾ qui vient à l'appui de nos conclusions : « La température à laquelle un point du système doit être porté pour provoquer la détonation se nomme la température d'inflammation. Comme on le voit par ce qui précède, sa valeur est déterminée par un certain nombre de facteurs, tels que la chaleur de réaction, la conductivité thermique et le pouvoir diffusif des gaz, la relation de la vitesse de réaction et de la température et, de plus, elle doit varier avec la température ambiante et la pression du système. La température d'inflammation est ainsi quelque chose de secondaire ; il est évident d'après ce qui précède qu'on ne doit pas la considérer comme la température à laquelle commence l'action réciproque des gaz, ce serait aussi absurde que de dire que la température d'ébullition est celle où commence la vaporisation ».

Ce passage nous montre de plus qu'il y a encore un grand nombre de causes d'indéterminations dans la mesure des températures d'inflammation.

D'abord, la vitesse de réaction croît avec la densité du mélange gazeux et chacun sait qu'une augmentation de pression facilite dans les eudiomètres la combustion des mélanges difficilement inflammables.

Puis, comme facteur important, il faut signaler l'action considérable des corps solides ⁽³⁾. Van t'Hoff a trouvé des vitesses variant dans le rapport de 1 à 6 suivant qu'il opérait dans

(1) MALLARD et LE CHATELIER. — *Recherches sur la combustion des mélanges gazeux explosifs*. Annales des mines, 8^e série tome IV, 1883.

(2) NERNST. — *Loc. cit.*

(3) LE CHATELIER. — *Le chauffage industriel*, 1920, p. 109.

des appareils en verre neufs ou usagés; Ilélier, des différences énormes entre les vitesses de réactions dans des appareils en verre, en cristal, en porcelaine ou en métal.

Enfin, il faut mentionner l'action catalytique et surtout l'action refroidissante des parois ⁽¹⁾. Pratiquement, cependant, la température d'inflammation a une signification parce que la vitesse des phénomènes chimiques croît tellement vite avec la température, qu'il faut des variations considérables dans le volume des appareils pour amener un changement appréciable dans la valeur de la température d'inflammation.

CONCLUSIONS. — Il résulte de ce qui précède que la température d'inflammation semble bien avoir une signification, à conditions d'éviter de rester aux températures un peu inférieures qui peuvent nous mettre en présence des phénomènes de retard.

La méthode qui, d'après ces conditions, est capable de donner les meilleurs résultats parce qu'elle élimine, non seulement ces phénomènes de retard mais encore les actions dues spécifiquement à l'appareil, est la compression adiabatique.

Enfin, cet exposé montre l'intérêt des surfaces caractéristiques, car pour un même mélange la cohérence des calculs faits avec diverses valeurs de $\frac{v_0}{v}$ doit être une justification de la constance de la température d'inflammation des plus intéressantes à rechercher.

(1) LE CHATELIER. — *Le chauffage industriel*, 1920, p. 111.

VIEILLE. — *De l'influence du refroidissement sur la valeur des pressions maxima développées en vase clos par les gaz tonnants*, C. R. Acad. Sc., t. 96, p. 116.

CHAPITRE IV

Détermination du rapport $\gamma = \frac{C}{c}$

1. LES MÉTHODES DE MESURE DE γ

2. DÉTERMINATION DE γ PAR LA MÉTHODE D'ASSMAN — APPAREILS D'ASSMAN ET DE MULLER

3. L'APPAREIL UTILISÉ

§ 1

Les MÉTHODES de MESURE de γ

Nous avons vu que l'application de la méthode de Nernst pour déterminer la température d'inflammation par compression adiabatique nécessite la connaissance du rapport γ , ou mieux celle de la loi des variations de ce rapport avec la température et la pression.

Les méthodes qui permettent de déterminer $\frac{C}{c}$ sont fort nombreuses ⁽¹⁾ et peuvent être classées en méthodes directes qui fournissent γ en fonction des paramètres p, v, t du gaz soumis à l'expérience et en méthodes indirectes qui nécessitent la détermination préalable d'une autre grandeur physique, telle que la vitesse du son dans le gaz considéré, par exemple.

Parmi ces nombreuses méthodes, nous avons été guidé dans notre choix par la considération suivante : pratiquement, la détermination de γ n'est pour nous qu'accessoire. Aussi, désirions-nous une méthode simple dans son principe, rapide dans son exécution et surtout comportant un appareil de faible volume, car, comme nous l'avons vu, les produits purs sont rares et coûteux. De plus, cette méthode devait, pour rendre la détermination de γ intéressante, nous permettre d'opérer dans un grand intervalle de température et de pression sur des mélanges d'air et de carburants, analogues à ceux qui sont utilisés dans l'appareil à compression. De tels mélanges peuvent, en effet, être le siège de phénomènes de dissociation ou d'oxydation aux hautes températures, voisines de celle qui en provoque l'inflammation et il est nécessaire de voir ce que devient le rapport γ dans de telles conditions.

Ces considérations nous ont conduits, après divers essais, à arrêter notre choix sur la méthode d'Assman. Nous allons voir qu'une fois modifiée au point de vue mode opératoire, elle reste, en principe, apte à satisfaire aux conditions énoncées ci-dessus.

§ 2

MÉTHODE d'ASSMAN ⁽²⁾

Imaginons un appareil constitué par un tube en U, terminé à ses extrémités par deux ballons de même contenance.

Dans ce tube en U, on forme une colonne de mercure.

(1) Voir G. MANŒUVRIER. — Thèse de doctorat, juin 1895.

(2) Ueber Erwärmung und Erhaltung von Gasen durch plötzliche volumenderung von C. ASSMANN (*Annalen der Physik und Chemie*, Bd. LXXX, 1852).

Soit, l la longueur totale de la colonne;
 q la section constante du tube;
 D la densité du mercure;
 $2x$ la dénivellation.

Si nous supposons le tube ouvert à ses deux extrémités, la colonne se met à osciller sous l'influence du poids du liquide déplacé, soit $2 x q Dg$.

D'autre part, la masse de liquide à mouvoir est égale à $lq D$. Chaque tranche de liquide va évidemment se mouvoir de la même manière et dans le même temps d'après l'équation :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = - X$$

laquelle devient ici

$$lq D \frac{d^2 x}{dt^2} = - 2 x q Dg$$

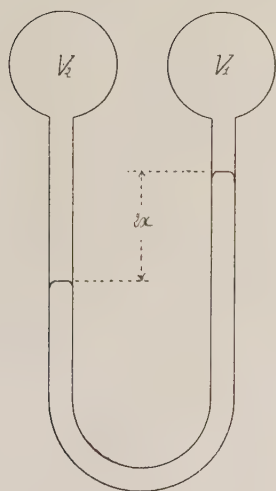
d'où

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = - 2 \frac{g}{l} x$$

dans cette formule ne figure plus la section du tube.

La durée de l'oscillation simple est donc

$$T = \pi \sqrt{\frac{l}{2g}}.$$



(Fig. 17)

Supposons que nous fixions aux deux branches du tube deux ballons de volumes V_1 et V_2 (fig. 17) contenant le même gaz à la pression initiale P . Si alors nous produisons une dénivellation, l'oscillation se produira sous l'influence de deux forces accélératrices :

L'une, due au poids du liquide dénivélé $2 x q Dg$;

L'autre, à la différence des pressions $(p_1 - p_2) q$ établie par la dénivellation dans les deux masses de gaz confinées.

L'équation du mouvement devient alors :

$$lq D \frac{d^2 x}{dt^2} = - 2 q x Dg - (p_1 - p_2) q$$

d'où

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = - 2 g \frac{x}{l} - \frac{p_1 - p_2}{l D}$$

mais l'équation de Laplace nous donne :

$$p_1 = P \left(\frac{V_1}{V_1 - qx} \right)^\gamma \quad p_2 = P \left(\frac{V_2}{V_2 + qx} \right)^\gamma$$

d'où

$$p_1 - p_2 = P \left[\left(\frac{V_1}{V_1 - qx} \right)^\gamma - \left(\frac{V_2}{V_2 + qx} \right)^\gamma \right]$$

mais

$$\begin{aligned} \left(\frac{V_1}{V_1 - qx} \right)^\gamma &= \left(1 + \frac{qx}{V_1} \right)^\gamma = 1 + \frac{\gamma}{1} \frac{qx}{V_1} + \frac{\gamma(\gamma-1)}{1 \cdot 2} \frac{q^2 x^2}{V_1^2} + \dots \\ \left(\frac{V_2}{V_2 + qx} \right)^\gamma &= \left(1 + \frac{qx}{V_2} \right)^{-\gamma} = 1 - \frac{\gamma}{1} \frac{qx}{V_2} + \frac{\gamma(\gamma+1)}{1 \cdot 2} \frac{q^2 x^2}{V_2^2} + \dots \end{aligned}$$

en négligeant toutes les puissances supérieures des rapports $\frac{x}{v_1}$ et $\frac{x}{V_2}$ nous avons :

$$p_1 - p_2 = P \gamma q x \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right)$$

et l'équation du mouvement devient :

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = - 2 \frac{g}{l} x - \frac{P q \gamma}{l D} \frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2} x.$$

Si nous désignons par h la hauteur d'une colonne de liquide équilibrant la pression initiale, nous aurons :

$$P = h D g$$

d'où

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = - \frac{g x}{l} \left(2 + h q \gamma \frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2} \right)$$

et

$$T' = \pi \sqrt{\frac{l}{2 + h q \gamma \frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2}}}$$

en comparant les valeurs de T et de T' , nous avons enfin :

$$\gamma = \left[\left(\frac{T}{T'} \right)^2 - 1 \right] \frac{2 V_1 V_2}{h q (V_1 + V_2)} \quad (1).$$

Or, V_1 , V_2 et q sont des constantes de l'appareil, il suffira donc de mesurer T et T' et de connaître h .

Comme liquide, Assman utilisait bien entendu du mercure, lequel oscillait dans un tube dont les branches avaient 19 mm. 3 de diamètre et dont la longueur était de 767 mm. Les oscillations étaient comptées à l'aide d'un pendule. Il obtenait ainsi à l'air libre $T = 48,5$ oscillations doubles par minutes, après avoir soudé les ballons, il trouvait avec l'air $T' = 63,2$. L'appareil fut ensuite perfectionné, le tube en U était en fonte ⁽²⁾; il était surmonté d'un appareillage en verre permettant d'établir les communications nécessaires (manomètre, gazomètre, atmosphère, etc.), puis de deux ballons en fer.

La méthode a été reprise par P.-A. Müller ⁽³⁾ qui était au courant des essais effectués par Assman, dont il indique un article ⁽⁴⁾. Il montre que, contrairement à l'opinion d'Assman la méthode avait fourni des résultats très satisfaisants, aussi la reprend-il. Il lui trouve de nombreux avantages, entre autres la simplicité, la possibilité de tenir compte de la température et de la pression, ainsi que la faible quantité de gaz qu'elle nécessite (2 à 3 litres). Comme inconvénients, il signale l'attaque possible du liquide par les vapeurs, mais il espère que l'on pourrait éliminer cette cause d'erreur.

Son appareil est en verre, les deux sphères étant fixées sur le tube en U par des rodages. Aux deux branches sont soudés des robinets et lutés des fils de platine, reliés à un appareil électrique enregistreur.

(1) Ce calcul est extrait du cours de M. Guillet, professé à la Sorbonne.

(2) Ce qui ne semble pas très recommandé, les compressions du gaz étant supposées adiabatiques.

(3) *Ann. Wiedeman*, t. XVIII; 1883, p. 94.

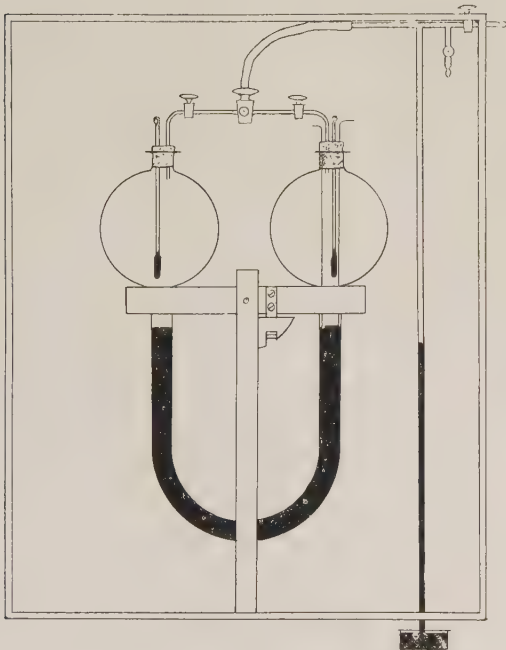
(4) *Poggendorf Annalen* 85, p. 1, 1852.

L'APPAREIL UTILISÉ

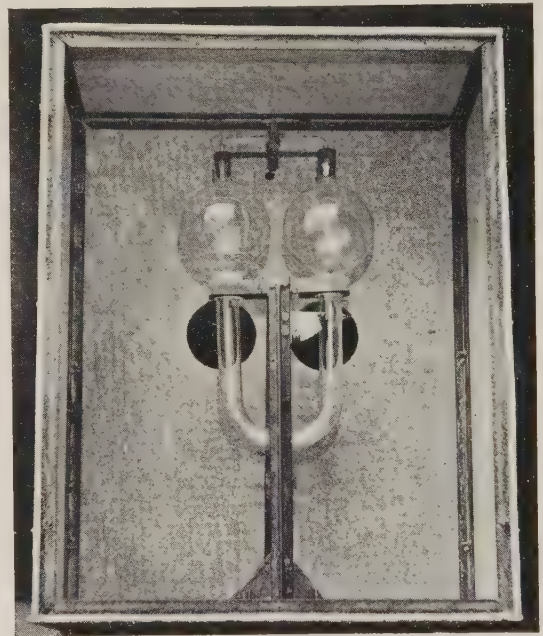
Appareil.

L'appareil que nous avons fait construire, pour essayer la méthode d'Assman, est tout en verre « Pyrex » et constitué par un tube en U de 30 mm. de diamètre et de 500 mm. de longueur totale. A l'extrémité de chacune de ses branches est soudé un ballon de 1 litre à la partie supérieure duquel est ménagée une ouverture (*fig. 18 et 19*).

Cet ensemble est maintenu dans un double collier en fer qui peut osciller autour d'un axe. Chaque fois que cette pièce, après avoir été déplacée, devient à nouveau horizontale, elle est immédiatement bloquée dans cette position. A cet effet, elle est munie d'un ressort portant un ergot qui se meut contre un secteur métallique présentant une encoche.



(Fig. 18)



(Fig. 19)

Ce support est fixé dans une étuve en fibro-ciment chauffée électriquement.

Les deux ballons sont réunis par un tube muni de trois robinets.

Deux d'entre eux sont à voie oblique et commandent respectivement chaque ballon. Entre ceux-ci, au milieu du tube se trouve le troisième qui est à quatre voies. Il permet de mettre en même temps les deux ballons en communication, soit avec l'atmosphère, soit par l'intermédiaire d'un manomètre à mercure avec une trompe à eau ou avec le carburateur de l'appareil à compression.

Un thermomètre est placé dans chaque ballon.

Mesure de la durée des oscillations.

Le bouchon de l'un des ballons est traversé par deux fils de fer. L'un d'eux plonge continuellement dans le mercure et l'autre affleure sa surface.

Ces deux fils attaquent normalement la surface du ménisque de mercure pour éviter de le déformer. Par l'intermédiaire d'un signal de Desprez, ils inscrivent les ouvertures et les fermetures du courant sur un cylindre enregistreur. Un autre signal de Desprez, faisant

partie du circuit d'un diapason entretenu électriquement permet de mesurer le temps. Ce diapason donne le 1/90 de seconde et la vitesse du cylindre enregistreur est telle que nous pouvons mesurer le 1/900 de seconde.

Détermination des constantes de l'appareil.

Devant travailler avec des essences, nous avons, comme le montre cette description, évité les rodages. D'autre part, les goulots des ballons, étant de faible diamètre, la durée des oscillations à tube ouvert ne pouvait être mesurée directement.

De plus, la mesure du volume des ballons et de leurs accessoires risquait fort de manquer d'exactitude.

Si nous considérons la formule établie plus haut

$$\gamma = \left[\left(\frac{T_0}{T'} \right)^2 - 1 \right] \frac{2 V_1 V_2}{h \cdot q (V_1 + V_2)}$$

Nous voyons que T_0 et $\frac{2 V_1 V_2}{q (V_1 + V_2)} = K$ sont des constantes.

Il nous suffisait donc de deux équations pour les déterminer.

Comme γ pour l'air est connu, nous faisons osciller l'appareil, les ballons étant remplis d'air, à deux pressions h différentes.

L'exactitude des constantes ainsi déterminées fut vérifiée à d'autres pressions.

Avec l'air sec, le mercure, après ébullition sous pression réduite, oscillait d'une façon parfaitement régulière et fournissait sept à huit oscillations synchrones.

Avec de l'air mélangé à l'un quelconque des carburants essayés, seule la première oscillation devait être prise en considération.

Ainsi, à 62 degrés avec un mélange $\frac{\text{air}}{\text{benzène}} = 17,12$ en poids, la durée des oscillations successives est

0 sec. 861 0 sec. 850 0 sec. 855 0 sec. 822 0 sec. 811 0 sec. 800

Ceci est dû à ce que des bulles de gaz se collent aux parois du tube de Pyrex et ne sont pas chassées par le mercure qui, au contraire, vient les recouvrir. Assman avait dû se heurter dans de premiers essais à la même difficulté, car il insiste sur la nécessité d'un tube en fonte non poli intérieurement.

Il a donc fallu nous contenter d'apprécier la durée d'une seule oscillation, ce qui retire toute précision à la méthode puisqu'une erreur de 1/90 de seconde entraîne une erreur de 1/10 pour γ .

CHAPITRE V

Résultats relatifs au Rapport γ
et aux Températures d'Inflammation immédiate

- 1. RÉSULTATS OBTENUS AVEC NOTRE APPAREIL
- 2. APPLICATION DE γ AU CALCUL DES TEMPÉRATURES D'INFLAMMATION
- 3. ÉTUDE DES VARIATIONS DU RAPPORT γ EN SUPPOSANT QUE LA TEMPÉRATURE D'INFLAMMATION EST CONSTANTE POUR UN MÉLANGE DONNÉ

§ 1

RÉSULTATS RELATIFS au RAPPORT γ

1° Détermination des constantes de l'appareil. — Sur de l'air sec nous avons obtenu les résultats suivants :

TEMPÉRATURE	PRESSIION	DURÉE D'UNE OSCILLATION
degrés	cm.	sec.
20	35	0,900
50	84	0,777

D'où nous tirons :

Durée d'une oscillation à tubes ouverts..... 1 sec. 034

Facteur $K = \frac{2 V_1 V_2}{9 (V_1 + V_2)}$ 155,04

2° Vérification de ces constantes. — Avec de l'air sec, nous avons effectué quelques déterminations pour vérifier l'exactitude de ces constantes. Elle est satisfaisante comme le montrent les chiffres obtenus pour γ de l'air dans le tableau ci-dessous.

TEMPÉRATURE	PRESSIION	DURÉE D'UNE OSCILLATION	γ
degrés	cm.	sec.	
47	46,5	0,866	1,406
43	54,7	0,845	1,399
37	62,8	0,825	1,404
39	65,9	0,819	1,394
			Moyenne : 1,40

3° *Détermination du rapport $\frac{C}{c}$ pour des mélanges d'air et de benzène.* — Malgré les difficultés signalées au chapitre précédent, nous avons effectué quelques déterminations pour des mélanges d'air et de benzène.

Pour certains mélanges air-benzène, nous avons calculé la valeur de γ en prenant 1,40 pour l'air et 1,097 pour le benzène (chiffre donné par Dixon); pour d'autres, nous l'avons mesuré directement. Il nous a paru intéressant de confronter ces chiffres.

On les trouvera dans le tableau suivant. La valeur 1,097 correspond à une température de 90°, donc tous les chiffres calculés doivent être relatifs à cette température.

Pour ceux obtenus par l'expérience, nous avons mis entre parenthèses la température de celle-ci.

RAPPORT $\gamma = \frac{C}{c}$ POUR LES MÉLANGES AIR-BENZÈNE		
AIR BENZÈNE	γ CALCULÉ A 90°	γ MESURÉ
en poids		
22,17	1,38	
17,12		1,38 (66°)
15,38		1,35 (59°)
15,15	1,36	
11,28	1,35	
8,79	1,35	
8,29		1,345 (65°)
7,89		1,36 (130°)
7,53	1,34	
5,27	1,33	
4,2		1,31 (58°)
4,06	1,31	
2,59		1,26 (43°)
2,56	1,27	

DÉTAIL DE CES DÉTERMINATIONS			
AIR BENZÈNE	TEMPÉRATURE	PRESSIION	DURÉE d'une oscillation
en poids	degrés	cm.	sec.
17,12	66	51,7	0,855
15,38	59	51,8	0,858
8,29	65	48,6	0,866
7,89	130	59,8	0,836
4,20	58	47,4	0,873
2,59	43	59,7	0,847

CONCLUSIONS. — La méthode d'Assman est excellente, capable de donner de bons résultats et de les fournir rapidement. C'est là uniquement ce que nous voulions savoir. Car, comme nous l'avons dit plus haut, ce n'est pas une valeur de γ qu'il nous importe de déterminer, mais bien la loi de ses variations, pour chaque mélange essayé, entre la température initiale avant compression et la température au moment de l'inflammation. Un appareil en verre et un liquide à bas point d'ébullition comme le mercure ne peuvent être utilisés dans ce but.

APPLICATION de γ au CALCUL des TEMPÉRATURES d'INFLAMMATION

Nous avons vu que Dixon fait des réserves sur les températures d'inflammation calculées à l'aide de la méthode de Nernst. Ce dernier, ainsi que Falk insistent sur le même point. Ils mentionnent que la valeur de γ doit diminuer quand la température s'élève et cependant Falk signale des chiffres trouvés par Kalhane qui sont pour l'air 1,40 à 723° abs. 1,39 à 1.173° abs.

Les craintes de ces auteurs sont fort justifiées et il faut ajouter que le rapport γ peut présenter, non seulement des variations continues et régulières, mais que dans le cas des mélanges qui nous occupent, ces variations peuvent devenir anormales par suite de phénomènes d'oxydation ou de cracking.

C'est pourquoi nous voudrions mesurer γ sur les mélanges eux-mêmes aux hautes températures.

Cette étude n'étant pas encore réalisée, il est tout de même intéressant, à titre documentaire, de calculer quelques températures d'inflammation.

Le rapport γ a été déterminé par différents auteurs pour certaines vapeurs. Nous avons pris les chiffres de Dixon, obtenus par mesure de la vitesse du son dans de longs tuyaux. Ce sont :

Pour le benzène, 1,097 à 90°;

Pour l'hexane normal, 1,08 à 80°.

Avec ces chiffres et en prenant pour l'air 1,40, on peut calculer la valeur de γ pour n'importe quel mélange.

En effet, si nous désignons par m_1 et m_2 les masses de constituants du mélange, par M_1 et M_2 leurs masses moléculaires, nous avons ⁽¹⁾

$$\gamma = \frac{\frac{m_1 \gamma_1}{M_1 (\gamma_1 - 1)} + \frac{m_2 \gamma_2}{M_2 (\gamma_2 - 1)}}{\frac{m_1}{M_1 (\gamma_1 - 1)} + \frac{m_2}{M_2 (\gamma_2 - 1)}}.$$

A l'aide des tableaux du Chapitre II relatifs au benzène et à l'hexane, il est alors aisé de dresser les tableaux suivants :

BENZÈNE				
Températures absolues d'inflammation spontanée.				
AIR BENZÈNE	$\frac{V_0}{V}$	TEMPÉRATURE INITIALE absolue T_0 degrés	γ	TEMPÉRATURE D'INFLAMMATION absolue T degrés
22,17	10	343	1,38	822
15,15	9	342	1,36	754
11,28	9	338	1,35	713
7,53	9	330	1,34	696
6,13	9	343	1,33	708
5,27	9	349	1,33	721
4,06	9	354	1,31	699
2,56	10	356	1,27	663

(1) AUBERT. — *Les Combustibles liquides*, p. 107.

HEXANE NORMAL				
Températures absolues d'inflammation spontanée.				
AIR HEXANE	$\frac{V_0}{V}$	TEMPÉRATURE INITIALE absolue T_0	γ	TEMPÉRATURE D'INFLAMMATION absolue T
		degrés		degrés
10	6	356	1,360	679 abs.
20	5	351	1,382	649
30	5	347	1,389	649
40	5	347	1,393	653
50	5	347	1,396	658
60	5	348	1,398	662

§ 3

ÉTUDE des VARIATIONS de γ avec la TEMPÉRATURE.
en SUPPOSANT la TEMPÉRATURE d'INFLAMMATION CONSTANTE

Les chiffres obtenus pour l'hexane ont été rectifiés à l'aide de courbes. Puis, nous avons écrit que pour chaque mélange carburé, la température absolue calculée pour une certaine compression ⁽¹⁾ était la même à toutes les autres, c'était alors γ qui devenait l'inconnue et il était intéressant de comparer les valeurs ainsi obtenues.

C'est ce que nous avons fait dans le tableau suivant :

CARBURE AIR	TAUX DE COMPRESSION	T_0	T	γ
10	9	323	679	1,338
	7	344		1,349
	6	356		1,360
	5,5	362		1,369
	5	369		1,379
20	9	302	649	1,348
	7	323		1,359
	6	335		1,369
	5,5	343		1,374
	5	351		1,382
30	9	296	649	1,357
	7	316		1,372
	6	329		1,379
	5,5	337		1,384
	5	347		1,389

(1) L'une de celles correspondant à l'un des points se trouvant exactement sur la courbe rectificative.

AIR CARBURE	TAUX DE COMPRESSION	T ₀	T	γ
40	9	294	653	1,363
	7	315		1,375
	6	329		1,383
	5,5	337		1,388
	5	347		1,393
50	9	294	658	1,366
	7	315		1,378
	6	329		1,387
	5,5	337		1,392
	5	347		1,396
60	9	296	662	1,366
	7	316		1,380
	6	331		1,387
	5,5	340		1,391
	5	348		1,398

Ce tableau montre quelles conclusions pourraient être tirées au point de vue thermodynamique et de la détermination des températures d'inflammation par compression adiabatique et de la connaissance du rapport γ .

En effet, partant d'une valeur de γ , malheureusement douteuse, nous avons pu établir que ce rapport doit varier fort régulièrement avec la température pour chaque mélange.

Ceci suppose la constance de la température d'inflammation, cette constance nous espérons l'établir à l'aide des surfaces caractéristiques comme nous l'avons montré à différentes reprises au cours de cet exposé. Mais, pour parvenir à ce but, il est nécessaire de connaître γ . C'est pourquoi nous avons essayé la méthode d'Assman et nous comptons poursuivre des recherches avec un appareil adapté aux conditions que nous avons posées.

Ce m'est un devoir très agréable d'exprimer en terminant mes remerciements respectueux à M. Cotton, Directeur du Laboratoire des Recherches Physiques de la Faculté des Sciences, qui a bien voulu m'encourager dans cette étude et m'autoriser à la poursuivre dans son Laboratoire, malgré des conditions de travail anormales.

Ses conseils m'ont été très précieux, ainsi que ceux de M. Aubert qui a bien voulu en suivre l'exécution dans tous ses détails et m'aider en permanence malgré les horaires exceptionnels imposés par mes occupations industrielles.

J'ai trouvé aussi auprès de MM. Duffau et Andant un empressement à me faciliter ma tâche, dont je ne saurais trop les remercier.

Je tiens également à exprimer très vivement ma reconnaissance à M. l'Ingénieur en Chef hors classe Robert, Chef du Service des Recherches de l'Aéronautique, et à M. Jean Villey qui m'ont proposé cette étude et procuré l'appui très précieux du Service Technique de l'Aéronautique.

SECONDE THÈSE

Propositions données par la Faculté

SUR L'APPLICATION
DES TEMPÉRATURES CRITIQUES DE SOLUBILITÉ
A L'ANALYSE DES ESSENCES

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. LAPIE

Vu et approuvé :

Paris, le 28 Avril 1926

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD

